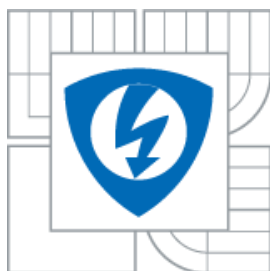




**VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ**  
**BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**



**FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNOLOGIÍ**  
**ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY**

**FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION**  
**DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS**

## **ELEKTROLYTY S ROZPOUŠTĚDLY TYPU SULFOLANU**

**ELECTROLYTES BASED ON SULFOLAN AND SIMILAR SOLVENTS**

**DIPLOMOVÁ PRÁCE**  
**MASTER'S THESIS**

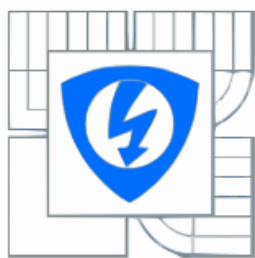
**AUTOR PRÁCE**  
**AUTHOR**

**BC. Josef Máca**

**VEDOUCÍ PRÁCE**  
**SUPERVISOR**

**DOC. ING MARIE SEDLAŘÍKOVÁ, CSC.**

**BRNO 2011**



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

## Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Mikroelektronika**

**Student:** Bc. Josef Máca  
**Ročník:** 2

**ID:** 73005  
**Akademický rok:** 2010/2011

### NÁZEV TÉMATU:

### **Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu**

### POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

Prostudujte literaturu, zabývající se aprotickými rozpouštědly. Vyberte vhodné systémy s ohledem na zvýšenou bezpečnost pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

Připravte vybrané elektrolyty, proměřte jejich vlastnosti, jako jsou vodivost, bod vzplanutí.

Pomocí kryoskopie určete body tuhnutí.

Naměřené výsledky vyhodnoťte a navrhněte nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v lithno-iontových akumulátorech.

Výsledky vyhodnoťte.

### DOPORUČENÁ LITERATURA:

Podle pokynů vedoucího práce

**Termín zadání:** 7.2.2011

**Termín odevzdání:** 26.5.2011

**Vedoucí práce:** doc. Ing Marie Sedlaříková, CSc.

**prof. Ing Vladislav Musil, CSc.**  
Předseda oborové rady

### UPOZORNĚNÍ:

Autor diplomové práce nesmí při vytváření diplomové práce porušit autorská práva třetích osob, zejména nesmí zasahovat nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a musí si být plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení části druhé, hlavy VI. díl 4 Trestního zákoníku č. 40/2009 Sb.

## Abstrakt:

Předkládaná práce se zabývá studiem aprotických elektrolytů se zvýšenou bezpečností pro použití v lithno-iontových akumulátorech. Zvýšení bezpečnosti je stanoveno pomocí bodu vzplanutí jednotlivých elektrolytů, současně jsou vyhodnocovány další parametry důležité pro použití v akumulátorech. Rozsah použitelnosti teplot daných elektrolytů, je omezen bodem tuhnutí. Bod tuhnutí je měřen pomocí kryoskopie. Z elektrických vlastností je měřena měrná vodivosti elektrolytu.

## Abstract:

Submitted thesis deal with study of aprotic electrolytes in order to increase the safety for use in lithno – ions accumulators. Increase of safety is specified by measuring the flash point of each electrolytes, at the same time are evaluated also other parameters important for use in accumulators. For determine the window of temperatures where the electrolytes can work is measured by melting point. The melting point is measured by cryoscopy. From electrical properties is measured specific conductivity of the electrolyte.

## Klíčová slova:

vodivost elektrolytů, sulfolan, bod vzplanutí, bod tuhnutí, impedanční spektroskopie, kryoskopie

## Keywords:

conductivity of electrolyte, sulfolane, flashpoint, melting point, impedance spectroscopy, cryoscopy

## Bibliografická citace díla:

MÁCA, J. Elektrolyty s rozpouštědly typu sulfolanu. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2011. 69 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlaříková, CSc.

## Prohlášení autora o původnosti díla:

Prohlašuji, že jsem tuto vysokoškolskou kvalifikační práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce, s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou všechny citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury. Jako autor uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že v souvislosti s vytvořením této diplomové práce jsem neporušil autorská práva třetích osob, zejména jsem nezasáhl nedovoleným způsobem do cizích autorských práv osobnostních a jsem si plně vědom následků porušení ustanovení § 11 a následujících autorského zákona č. 121/2000 Sb., včetně možných trestněprávních důsledků vyplývajících z ustanovení § 152 trestního zákona č. 140/1961 Sb.

V Brně dne 26. 5. 2011

.....

## Poděkování:

Děkuji vedoucímu diplomové práce doc. Ing. Marii Sedlaříkové, CSc. za metodické a cíleně orientované vedení při plnění úkolů realizovaných v návaznosti na diplomovou práci. Dále děkuji Prof. Ing. Jiřímu Vondrákovi, DrSc. za veškerou pomoc při řešení a vypracování diplomové práce. Chtěl bych také poděkovat doc. RNDr. Libuši Trnkové, CSc. a Prof. Ing. Karlu Bartuškoví, DrSc. za vedení a realizaci hlavně v oblasti kryoskope.

# 1 Obsah

1 Obsah .....	5
2 Seznam použitých symbolů a zkratk .....	7
Úvod .....	8
3 Elektrochemické napájecí zdroje .....	8
3.1 Základní pojmy .....	8
3.1 Členění elektrochemických zdrojů proudu .....	11
3.1.1 Primární články .....	11
3.1.2 Sekundární články .....	11
3.1.3 Palivové články .....	12
4 Rozpouštědla .....	13
4.1 Rozpustnost .....	13
4.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel .....	14
4.2.1 Viskozita .....	14
4.2.2 Těkavé vlastnosti .....	14
4.3 Elektrické vlastnosti .....	14
4.3.1 Elektrická vodivost .....	15
4.4 Chemické vlastnosti rozpouštědel .....	15
4.4.1 Polarita .....	16
4.4.2 Schopnost vázat vodík .....	16
4.4.3 Rozpustnost ve vodě .....	16
4.5 Užití v elektrochemii .....	16
5 Rozpouštědla použitá v praktické části .....	17
5.1 Sulfolan .....	17
5.2 Propylenkarbonát .....	18
5.3 Ethylenkarbonát .....	19
5.4 Dimethylsulfoxid .....	20
5.5 Dimethylkarbonát .....	21
6 Tenze páry nad roztoky netěkavých látek .....	22
6.1 Zvýšení bodu varu a snížení bodu tuhnutí roztoků netěkavých látek .....	23
6.2 Kryoskopie .....	25
7 Elektrochemická impedanční spektroskopie .....	26
8 Hořlavost .....	29
8.1 Bod vzplanutí .....	29
8.2 Bod hoření .....	30
8.3 Clavelandova metoda otevřeného kelímku .....	30
9 Praktická část .....	31
9.1 Měření bodu vzplanutí .....	31
9.1.1 Postup měření bodu vzplanutí .....	32
9.2 Měření vodivosti elektrolytu .....	33
9.2.1 Příklad výpočtu vodivosti a měrné vodivosti .....	34
9.3 Měření bodu tuhnutí .....	35
9.4 Seznam měřených vzorků .....	35
9.4.1 Vzorky pro měření bodu vzplanutí a vodivosti .....	36
9.4.2 Vzorky pro měření bodu tuhnutí .....	37
9.5 Výsledky měření bodu vzplanutí .....	39
9.6 Výsledky měření vodivosti .....	43
9.7 Výsledky měření bodu tuhnutí .....	47

9.8 Shrnutí .....	53
9.8.1 Vliv rozpouštědel na bezpečnost elektrolytu .....	53
9.8.2 Vliv rozpouštědel na měrnou vodivost elektrolytu .....	54
9.8.3 Vliv rozpouštědel na bod tuhnutí .....	55
10 Závěr .....	57
11 Literatura .....	59
12 Seznam příloh .....	61
Příloha 12.1 Tabulky výsledků pro měření bodu vzplanutí .....	61
Příloha 12.2 Tabulky výsledků při měření měrné vodivosti .....	66
Příloha 12.3 Tabulky výsledků pro měření bodu tuhnutí směsí rozpouštědel .....	68

## 2 Seznam použitých symbolů a zkratek

Tabulka 1 Seznam symbolů a značek

$E_{cl}$	napětí elektrochemického článku
$E_a^0$	standardní elektrodový potenciál záporné elektrody
$E_k^0$	standardní elektrodový potenciál kladné elektrody
$a$	aktivita elektrody
$\varepsilon_r$	relativní permitivita
$R_{ct}$	reakční odpor
$Z_W$	Warburgova impedance
$C_{dl}$	kapacita elektrické dvojvrstvy
$p^0$	tenze páry nad čistým rozpouštědlem
$p$	tenze páry nad roztokem
$n_1$	počet molů rozpouštědla
$n_2$	počet molů rozpuštěné látky
$x_2$	molární zlomek rozpuštěné látky
$m$	hmotnost
$m_1$	hmotnost rozpouštědla
$m_2$	hmotnost rozpuštěné látky
$M_1$	molekulová váha rozpouštědla
$M_2$	molekulová váha rozpuštěné látky
$c$	koncentrace
$c_m$	molalita
$\rho$	hustota
$K_e$	ebuloskopická konstanta
$K_k$	kryoskopická konstanta
$\Delta T_V$	změna teploty varu
$\Delta T_V$	změna teploty varu
$U_{p-p}$	napětí špička - špička
$R$	elektrický odpor
$G$	elektrická vodivost
$\gamma$	měrná vodivost
$\Theta$	konstanta vodivosti nádoby
$v$	teplota
$V$	objem
$T_t$	teplota tuhnutí
nic	vzorek nevzplanul
vz	vzorek vzplanul
hoří	vzorek trvale hořel

# Úvod

V dnešní době, kdy je čím dál větší důraz kladen na mobilitu a dostupnost všech lidí, je samozřejmostí použití přenosných elektronických zařízení. Mobilní komunikace se stala hlavním tahounem ve spotřební elektronice. Rozvoj bezdrátového přenosu přináší další možnosti připojení k internetu přes moderní telefony, notebooky, tablety nebo netbooky.

Všechny tyto zařízení mají jedno společné a to je napájení elektrickou energií. K čemuž se používají baterie nebo akumulátory. Výzkum v oblasti akumulátorů se snaží dosáhnout velké kapacity a současně malých rozměrů a hmotnosti. V neposlední řadě je také bezpečnost.

Diplomová práce se zabývá stanovením vlastností elektrolytů pro užití v akumulátorech s obsahem lithných iontů za účelem zvýšení jejich bezpečnosti. Elektrolyty jsou soli rozpuštěné v organickém rozpouštědle s vhodnými vlastnostmi. Nevýhodou těchto rozpouštědel je jejich hořlavost a tím pádem jsou potenciální zdroj nebezpečí. Cílem práce je najít nejvhodnější kombinaci rozpouštědel (sulfolan + druhé aprotické rozpouštědlo), která bude vyhovovat jak elektrotechnickým tak bezpečnostním požadavkům.

Práce je rozdělena do dvou částí teoretické a praktické. Teoretická část se zabývá vlastnostmi elektrolytů, jednotlivých rozpouštědel a metodami měření jejich parametrů. Praktická část se zabývá měřením závislosti bodu vzplanutí a vodivosti na koncentraci sulfolanu v jiném aprotickém rozpouštědle. Dále je měřen bodu tuhnutí pro stanovení minimálních teplot, při kterých může daný elektrolyt pracovat, tedy je v kapalném stavu.

## 3 Elektrochemické napájecí zdroje

Elektrochemické zdroje proudu poskytují stejnosměrnou elektrickou energii na základě probíhajících chemických oxidačně-redukčních reakcí mezi aktivními materiály kladných a záporných elektrod umístěných v elektrolytu[1].

### 3.1 Základní pojmy

Dvoufázový systém, tedy vodivá (nebo polovodivá) tuhá (či kapalná, nemísitelná) fáze v kontaktu s elektrolytem, většinou kapalným, někdy však i tuhým, se nazývá *elektroda* a rozdíl potenciálů na tomto mezifázi, se nazývá *elektrodový potenciál*. Je třeba ještě vzít v úvahu, že při měření je nutno připojit elektrodu k měřicímu přístroji – vznikne tedy ještě dvoufázové rozhraní mezi elektrodou a přívodem, na které je rovněž určitý potenciálový rozdíl; rozhraní má však konstantní vlastnosti a jeho vliv může být zahrnut do celkové konstanty přístroje. Některé elektrody obsahují ještě více fází: např. kov je pokryt vrstvou sraženiny či adsorbovaným filmem plynné nebo kapalně fáze, takže nejobecněji lze elektrodu



definovat jako *sérii vodivých či polovodivých fází, přičemž krajní fáze jsou tvořeny kovovým přívodem a elektrolytem*[2].

*Záporná elektroda* – anoda je tvořena materiálem (například kovem) o záporném elektrodovém potenciálu  $E_a^0$  [V], stanovená vůči standardní vodíkové elektrodě. Při vybíjení uvolňuje elektroda elektrony, a tím se oxiduje.

*Kladná elektroda* – katoda je tvořena materiálem s kladným elektrodovým potenciálem  $E_k^0$  [V] která elektrony přijímá a tím se redukuje. Jako kladné materiály mohou být použity například oxidy nebo halogenidy kovů, ale i samotné plyny jako kyslík, chlór a fluór.

*Vodíková elektroda* – se skládá z plíšku či drátku z lesklé platiny pokryté platinovou černí (amorfní platinou vyloučenou elektrolyticky z roztoku kyseliny hexachlorplatičité). Vrstva platinové černi je kontinuálně sycena plyným vodíkem při tlaku 0,101 MPa. Tento systém je ponořen ve vodném roztoku, ve kterém aktivita vodíkových iontů je rovna jedné[2].

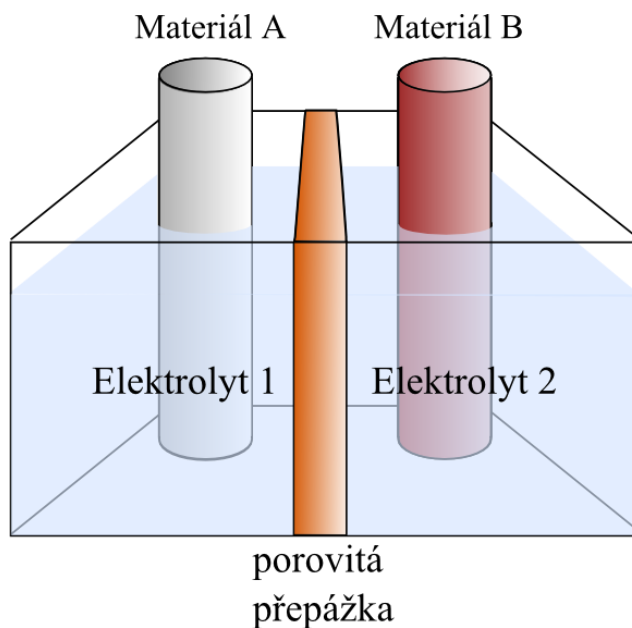
*Elektrolyt* - jsou materiály schopné v roztoku štěpení (disociace) na částice s kladným a záporným nábojem – ionty. Kladné ionty se nazývají kationy a záporné ionty aniony. Elektrický proud může být v elektrolytech veden jen prostřednictvím těchto disociovaných iontů[1].

Elektrolyty lze rozdělit na:

- vodné roztoky (jsou to klasické elektrolyty například kyselina sírová  $H_2SO_4$  nebo hydroxidu draselného KOH)
- roztavené soli (lze sem zařadit například fluoridy, chloridy, bromidy a jodidy či oxidy Li, Na, K, Rb, Cs) – jsou to nejkoncentrovanější elektrolytické kapaliny
- pevné elektrolyty – obvykle iontové krystaly s defekty v iontové mřížce, vedoucí převážně iontově (elektrolyty na bázi sloučenin Ag a chalcogenidů, s halogenidovou vodivostí, na bázi substitučních roztoků oxidu, sulfidické na bázi skel)[1].

Jsou-li dva kapalné elektrolyty odděleny pórovitou přepážkou viz obr. 1, která brání jejich mechanickému promíchávání, avšak dovoluje přechod iontů elektrolytů a tak umožňuje fungování galvanického článku (převod elektrického náboje při zachování elektroneutality systému), vzniká na přepážce rozdíl potenciálu, způsobený různými rychlostmi transportu iontů (různá velikost, tvar a náboj iontů, různá rozpouštědla). Proto se tento potenciálový rozdíl nazývá *difuzní potenciál*, *kapalinový potenciál* či *potenciál kapalinového spoje*. Jeho hodnota může být velká, od jednotek až po stovky milivoltů, především v závislosti na

rozdílech v charakteru a složení obou elektrolytů. Zvláště vysoké difúzní potenciály vznikají tehdy, je-li jeden elektrolyt vodný a druhý nevodný[2].



Obr. 1 Schéma elektrochemického článku

*Napětí* – elektrochemického zdroje proudu závisí na rozdílu potenciálu použitých elektrod v článku, lze ho vyjádřit rovnicí

$$E_{cl} = E_k^0 - E_a^0 \quad (1)$$

kde  $E_{cl}$  je teoretické napětí elektrochemického zdroje proudu [V],  $E_a^0$  je standardní elektrodový potenciál záporné elektrody [V],  $E_k^0$  je standardní elektrodový potenciál kladné elektrody [V][1].

Reagující aktivní materiály elektrod a produkty reakcí nemají ve vyráběných člancích jednotkovou aktivitu  $a = 1$ . Mění se proto skutečné hodnoty elektrodových potenciálů proti standardním potenciálům  $E^0$ , a tím se poněkud liší i svorkové napětí (napětí při rozpojeném obvodu) nezatížených článků  $U_0$  proti vypočítané hodnotě. Navíc klesá při zatížení článku jejich napětí se vzrůstem vybíjecích proudů.

*Elektrický náboj* (kapacita) článku, který lze chemickou reakcí elektrodových materiálu získat, můžeme odvodit z Faradayových zákonů. Platí, že při jednoelektronové reakci se z 1 molu aktivních hmot uvolní 96 487C, což odpovídá 26,8 A·h. Prakticky se nedá 100% reakce dosáhnout ani při úplném vybití článku a získaná kapacita je vždy nižší[1].

Měříme-li napětí článku za podmínek, kdy *článkem neprochází elektrický proud*, naměříme *rovnovážné napětí článku*. Na elektrodách neprobíhají konverzní reakce a složení elektrolytů u jednotlivých elektrod se nemění, článek je v *elektrochemické rovnováze*[2].

### 3.1 Členění elektrochemických zdrojů proudu

Podle činnosti aktivních materiálů na elektrodách se dělí elektrochemické zdroje proudu na primární, sekundární a palivové. Uvedené rozdělení není však zcela vyhraněné, poněvadž existují též systémy hybridní, v nichž se využívá například jeden druh elektrod z klasických akumulátorů a druhý druh elektrod z palivových článků[1].

#### 3.1.1 Primární články

Obsahují pro elektrodovou reakci omezené množství aktivních materiálů. Elektrody mohou ihned nebo po aktivaci článku vzájemně chemicky reagovat. Po proběhnutí chemických reakcí se již nedají výsledné produkty reakce působením vnějšího elektrického proudu převést opět na původní aktivní materiály články nejsou již jako zdroje elektrické energie použitelné. Můžeme tedy primární články považovat za „konzervy“ elektrické energie. Množství elektrické energie z nich získané je za předpokladu 100% účinnosti ekvivalentní zásobě chemických materiálů (kovu, elektrolytu a oxidovadla) v člancích. Prakticky nelze 100% účinnosti dosáhnout. V současné době se vyrábějí klasické primární články s vodnými elektrolyty, se Zn případně Mg anodou a s  $O_2$ ,  $MnO_2$ ,  $HgO$ ,  $Ag_2O$ , případně jinou katodou[1].

#### 3.1.2 Sekundární články

Obsahují rovněž omezené množství aktivních materiálů pro elektrochemickou reakci, produkty chemických reakcí mohou však být působením elektrického proudu (nabíjením) opět převedeny na původní aktivní materiály. Tak lze opakovaně z článků získat elektrickou energii do nich uloženou. Proto se tyto standardní články nazývají též *akumulátory*. Akumulátory se rozdělují podle použitého elektrolytu na kyselé (elektrolytem je zředěná kyselina sírová  $H_2SO_4$ ), alkalické (elektrolytem je ve vodě rozpuštěný hydroxid draselný  $KOH$ ) a akumulátory s bezvodými elektrolyty[1].

Do skupiny kyselých akumulátorů patří akumulátory olovené systému elektrod  $PbO_2 / Pb$ , které jsou nejrozšířenější. V omezeném množství se vyrábějí akumulátory elektrodového systému  $PbO_2 / Cd$ . Do skupiny alkalických akumulátorů patří elektrodové systémy nikl-kadmiové, nikl-železné, nikl-zinkové, stříbrozinkové, stříbrokadmiové, niklovodíkové a

stříbrovodíkové. Do třetí skupiny zařazujeme například chlorzinkové, bromzinkové, sodík / síra a akumulátory s Li anodou, tuhým polymerním elektrolytem a kompozitní katodou  $V_6O_{13}$ [1].

Podle účelu použití se akumulátory všech elektrodoových systému dělí na:

- staniční, vyráběné v rozsahu kapacit několika A·h do 10 000 i více A·h a používané pro stacionární účely ve spojích, energetice, zdravotnictví a průmyslu jako nouzové zdroje elektrické energie,
- dopravní (trakční) pro pohon elektrických vozíků a elektromobilů,
- železniční k osvětlení železničních vozů,
- motocyklové a startovací (startovací se používají ve spojích a v průmyslu též ke spouštění stacionárních a mobilních dieselagregátů ),
- speciální baterie pro vojenské účely,
- hobby baterie, vyráběné pro různou zájmovou činnost (například pro modeláře, pro pohon elektrického ručního nářadí a pro sportovní činnost jako pohony člunů, osvětlení, dětské hračky)[1].

### 3.1.3 Palivové články

Obsahují jako elektrody porézní uhlíkové nebo kovové desky s naneseným katalyzátorem. K elektrodám se přivádějí z vnějších zásobníků elektrochemické aktivní materiály (palivo a oxidovadlo, například  $H_2$  a  $O_2$ ), které spolu chemicky reagují za vzniku elektrické energie, přičemž se elektrody v průběhu reakce nemění. Je-li zajištěn stálý přívod paliva a oxidovadla, je množství získané elektrické energie z palivového článku limitováno životností elektrod. Jsou-li aktivní materiály (palivo a oxidovadlo) uloženy v palivovém článku a produkty reakce mohou být elektrickou energií převedeny opět na původní palivo a oxidovadlo, lze palivové články využívat jako akumulátory[1].

Palivové články se dělí podle druhu použitého paliva na

- vodíko–kyslíkové, které mohou pracovat s alkalickým elektrolytem KOH při teplotách do 100 °C nebo kyselým elektrolytem  $H_2SO_4$  nebo  $H_3PO_4$  v rozsahu teplot 60 až 200 °C.
- metanolové  $CH_3OH$ , které mohou pracovat s alkalickým nebo kyselým elektrolytem. Náplň paliva je v elektrolytu, kyslík se získává z peroxidu vodíku nebo ze vzduchu. Po spotřebování paliva se dodá do článku nová dávka paliva s novým elektrolytem.
- hydrazinové  $N_2H_4$ , které pracují při teplotě 50 ž 70 °C. Hydrazin se přivádí do článku jako 25% roztok KOH. Protože se hydrazin rozkládá na vodík a dusík, odpovídá napětí palivového článku palivovému článku vodíko – kyslíkovému.

Ostatní konstrukce, jako jsou například vysokoteplotní články, v nichž se spalují uhlovodíky ze zemního plynu a uhlí a jež pracují buď s roztaveným elektrolytem (oxid lithia nebo sodíku) při teplotách 600 °C, nebo s tuhým elektrolytem  $\text{ZrO}_2$ , při teplotách 1000 °C. Další systémy palivových článků jsou například fotochemické, tepelně regenerační, radioaktivně regenerační, biochemické aj[1].

## 4 Rozpouštědla

Rozpouštědla jsou látky, ve kterých se mohou jiné látky rozpustit, aniž s nimi chemicky reagují a které mohou být z rozpouštědla opět odstraněna, aniž by se změnilo složení rozpouštědla[3].

Voda bývá nejvíce využívané a užitečné rozpouštědlo, kterému byla věnována velká pozornost ve všech oborech zabývajících se touto problematikou. Anorganické rozpouštědla byla dlouho dobu považována za typická bezvodá rozpouštědla. V minulých desetiletích získaly jen málo pozornosti organická bezvodá rozpouštědla. Velké množství, zvláště dvojpólových aprotických rozpouštědel, se začala objevovat až v nových publikacích nejvíce ve spojení s elektrolyty nebo ionty[3].

Rozdělení rozpouštědel:

- a. napolární rozpouštědla (jako hexan a tetrachlormetan)
- b. rozpouštědla s nízkou polarizací (toluen a chloroform)
- c. aprotická a dipolární rozpouštědla (aceon a dimethylformamide)
- d. protická a protogení rozpouštědla (ethanol nebo nitromethan)
- e. základní rozpouštědla (pyridin, diaminoethan)
- f. kyselé rozpouštědla (3-methylfenol a butanolová kyselina)[3].

### 4.1 Rozpustnost

Hlavní vlastností rozpouštědel je schopnost rozpustit látku do ní vloženou. Praktický předpoklad, že se látka rozpustí, je že látka vložená do rozpouštědla je schopna se v ní rozpustit. Jako hlavní rozpouštěcí proces nemusí být jen cizí látka v rozpouštědle, ale mohou to být molekuly samotného rozpouštědla, to znamená proces zahušťování výparů do kapaliny. Termodynamika tohoto procesu zahrnuje vzájemné působení mezi rozpuštěnou látkou a částicemi v jeho okolí. Tedy všechny změny poloh molekul rozpuštěné látky a molekul rozpouštědla a současně vzájemné polohy molekul rozpuštěné látky[3].

## **4.2 Fyzikální vlastnosti rozpouštědel**

Správná volba rozpouštědla pro jednotlivé aplikace závisí na několika faktorech, mezi nimiž fyzikální vlastnosti jsou nejdůležitější. Rozpouštědla by měla být především kapalná za teploty a tlaku, při kterých jsou používána. Musíme také brát v úvahu dynamické vlastnosti jako viskozita, koeficient difúze a tepelná vodivost. Elektrické, optické a magnetické vlastnosti jako dipólový moment, permitivita, index lomu, magnetická vodivost a elektrická vodivost. Také molekulové charakteristiky jako velikost a orientace, relaxační doba má velký vliv na rozpouštěcí efekt[3].

Bod tuhnutí rozpouštědla v tekutém stavu je stejný jako bod tání v tuhém stavu. Jestliže je plynná fáze v rovnováze s táním nebo tuhnutím rozpouštědla a pokud se skládá jen z páry tohoto rozpouštědla, pak tři fáze, pára, kapalina a pevná látka daného rozpouštědla současně existují v trojném bodu, ten bývá v těsné blízkosti bodu tání[3].

Standardní teplota varu je stanovena pro okolní tlak  $P_0$  101,325 kPa. Pokud se tlak sníží, klesá i bod varu. Nečistoty zvyšují bod varu, ačkoliv účinek je menší než na bod tání. Hustota, rozpouštědla závisí na teplotě, tlaku v okolních podmínkách[3].

### **4.2.1 Viskozita**

Dynamická viskozita je odpor, který klade rozpouštědlo proti laminárnímu toku. Značně se mění pro různá rozpouštědla, některé jako diethyl éter má nízkou viskozitu (0.240 mPa·s), kdežto jiné jako glycerin má velmi vysokou (945 mPa·s). Méně často se používá kinetická viskozita a lze měřit přímo v toku viskozimetru, je úměrná času potřebnému pro odtok definovaného množství. Viskozita silně závisí na teplotě[3].

### **4.2.2 Těkavé vlastnosti**

Tlak par rozpouštědla při 25°C je důležitá hodnota a je značně rozdílná mezi běžně používanými rozpouštědly, některé jsou značně těkavé (n-pentan a diethyl) zatímco jiné málo (n-hexadecane). Tlak výparů je značně závislý na teplotě[3].

## **4.3 Elektrické vlastnosti**

Odezva rozpouštědla na elektrické pole závisí nejen na dipólovém momentu molekul, ale také na vzájemném působení sousedních dipólů. Dipólový moment je míra oddělení

kladných a záporných nábojů v molekule a lze nejlépe měřit pro plyn rozpouštědla mikrovlnou spektroskopií, která není ovlivněna vzájemným působením sousedních dipólů. Dipólový moment se udává v jednotkách Debye ( $1D = 3.33564 \cdot 10^{-30} \text{C} \cdot \text{m}$ ). Rozpouštědla s vysoce souměrnou molekulou mohou mít nulový dipólový moment, ale elektronegativní atomy připojené k aromatickým jádrům způsobí konečný dipólový moment. Některá rozpouštědla jsou vysoce polární s dipólovým momentem kolem 4D nebo vyšším jako glycerín, etylenkarbonát, propylenkarbonát nebo sulfolan. Mnoho jiných rozpouštědel má dipólový moment blížíci se této hodnotě, ale mají malou schopnost rozpouštět látky[3].

Hodnota  $\epsilon_r$  uhlovodíků a dalších nepolárních rozpouštědel je v rozsahu 1,9 - 4 a pro polární rozpouštědla  $\epsilon_r$  větší než 4. Rozpouštědlo s  $\epsilon_r \leq 10$  může být buď polární nebo nepolární ale jsou považovány za rozpouštědla s nízkou primitivitou a soli nejsou schopny se v nich štěpit na ionty. Rozpouštědla s hodnotami  $\epsilon_r \geq 30$  jsou polární a umožňují téměř kompletní štěpení solí[3].

Teplotní závislost relativní permitivity je u většiny rozpouštědel záporná s vysokou hodnotou hlavně kvůli teplenému pohybu, který zmenšuje vzájemné působení mezi dipóly. Závislost  $\epsilon_r$  na tlaku byla zjištěna jen u několika málo druhů rozpouštědel[3].

#### **4.3.1 Elektrická vodivost**

Elektrická vodivost rozpouštědel je obecně velmi malá a je značně závislá na čistotě rozpouštědla. Například pohlcení oxidu uhličitého ze vzduchu způsobí zvýšení vodivosti až 200 krát než je vodivost čisté vody[3].

#### **4.4 Chemické vlastnosti rozpouštědel**

Chemické vlastnosti rozpouštědel mají velký vliv na použitelnost v různých aplikacích. Rozpouštědlo by mělo selektivně rozpustit požadovanou látku a ne jinou, mělo by být netečné k chemickým reakcím probíhajících v rozpuštěné látce ale opět selektivně rozpouštět reagující složky během přechodného děje i jeho produkty. Toto chování může být dosaženo vhodným uspořádáním chemických vlastností, polaritou, elektronových párů, vodíkových vazeb, kyselostí a zásaditostí, hydrofobní a hydrofilní vlastnosti a další. Některé chemické vlastnosti mohou být odvozeny z fyzikálních, ale v některých případech musí být získány při chemické interakci například chemickými zkouškami (indikátory)[3].

#### 4.4.1 Polarita

Polarita je z chemického hlediska součet všech molekulárních vlastností, odpovědné za vzájemné působení mezi rozpouštědlem a rozpouštěnou látkou tak že způsobí rozpouštěcí schopnost rozpouštědla[3].

#### 4.4.2 Schopnost vázat vodík

Protická rozpouštědla jsou taková, která mají atom vodíku spojený s elektronegativním atomem a který může být odštěpen v kyselých reakcích nebo tvořit vodíkovou vazbu případně můstek k dalšímu elektronegativnímu atomu druhé molekuly, nebo stejné jako vnitřní vodíková vazba. Základní rozpouštěná látka může vytvořit vodíkovou vazbu s jiným atomem vodíku rozpouštědla - nazývaný protogenický[3].

Dipolární aprotické rozpouštědlo je rozpouštědlo s poměrně vysokou relativní permitivitou (dielektrickou konstantou) větší než 15 a velkým stálým dipólovým momentem, které nemůže darovat reaktivní atom vodíku. Atomy tvoří silné vodíkové vazby[3].

#### 4.4.3 Rozpustnost ve vodě

Voda je velmi často používané rozpouštědlo a v mnoha případech je použita směs vody a dalšího rozpouštědla. Z tohoto důvodu je důležitou chemickou vlastností vzájemná rozpustitelnost. Je mnoho rozpouštědel, které se kompletně rozpustí ve vodě při pokojové teplotě (mohou se však při určité teplotě opět oddělit na dvě samostatné fáze). Rozpustnost vody v rozpouštědle, se kterým není úplně mísitelný, je větší než rozpustnost rozpouštědla ve vodě, protože velmi malé molekuly vody se snadněji rozmístí mezi molekuly rozpouštědla. Mnoho rozpouštědel je dosti navlhavých a pohlcují vlhkost ze vzduchu[3].

### 4.5 Užití v elektrochemii

Mnoho elektrochemických procesů jako galvanické pokovení se provádí ve vodních roztocích. Voda je téměř ideální prostředek pro takové procesy, má vysokou relativní permitivitu, umožňuje iontové dělení mnoha elektrolytů a má dosti široké elektrochemické okno. Nízkou viskozitu, tak že pohyblivost iontů je velká. Speciální výhodou je že má malé molekuly, takže se jich mnoho vejde kolem iontu bez nadměrného zhuštění. Je běžně dostupná, levná a v dostatečném množství pro elektrochemické procesy, je netoxická a jednoduše čistitelná (deionizace a následně vícestupňová destilace)[3].



Pro některé aplikace jsou však výhodnější bezvodá rozpouštědla. Elektrolyty rozpuštěné v rozpouštědle s relativní permitivitou větší než  $\epsilon_r = 30$  jsou kompletně rozštěpené na ionty. Nosiče nábojů v elektrolytu by měly mít co největší koncentraci a pohyblivost pro dosažení dobrého poměru výkon/velikosti baterie. Od dob kdy se začali používat reaktivní kovy na anody, se voda nebo protická rozpouštědla nemohou použít a proto se musíme omezit na dvojpólová aprotická rozpouštědla schopná rozpustit elektrolyt[3].

Další kritéria pro výběr vhodného rozpouštědla jsou:

- rozsah teplot pro kapalné skupenství např. (-50 až +50) °C hlavně pro aplikace ve spodní části rozsahu
- nízký tlak par až do maximální pracovní teploty pro danou aplikaci aby nedocházelo ke ztrátám nebo nebezpečí exploze
- vysokou relativní permitivitu, tak že hustota nosičů náboje je dána přímo nominální koncentrací elektrolytu (platí do oblasti nasycení roztoku)
- dobrá rozpustnost pro oba druhy iontů (kationy i aniony)
- nízká viskozita a malá molární hmotnost pro zajištění vysoké pohyblivost (rozpuštěných) iontů
- chemickou stálost proti elektroodovému materiálu
- dostupnost, nízká cena, lehká čistitelnost, netoxicitá[3].

## 5 Rozpouštědla použitá v praktické části

Pro diplomovou práci bylo vybráno několik rozpouštědel (s vhodnými vlastnostmi), u kterých byly měřeny zvolené parametry. V této kapitole bude uvedena stručná charakteristika vybraných rozpouštědel.

### 5.1 Sulfolan

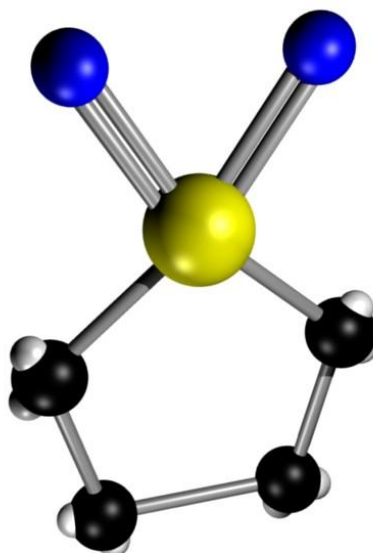
Je čistá bezbarvá kapalina (při teplotě nad bodem tání 27,5°C). K atomu síry jsou dvojitou vazbou navázány atomy kyslíku a uhlíkový prstenec viz obr. 2. Vazba kyslík - síra je polární což umožňuje dobrou rozpustnost ve vodě. Uhlíkový prstenec je nepolární takže lze mísit s vodou i uhlovodíky. Sulfolan je zcela mísitelný s vodou.

Použití:

- jako průmyslové rozpouštědlo
- čištění zemního plynu
- nejpoužívanější rozpouštědlo pro čištění aromatů[3,4].

Tabulka 2 Vybrané vlastnosti sulfolanu

Chemické složení	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> S
Molární hmotnost	120,17 g/mol
Hustota	1261 kg/m <sup>3</sup>
Bod tání	27,5 °C
Bod varu	285 °C
Bod vzplanutí	165 °C
Teplota samovznícení	528 °C
Viskozita (při 30°C)	10,07 mPa·s
Dipólový moment	4,35 D
Relativní permitivita	44



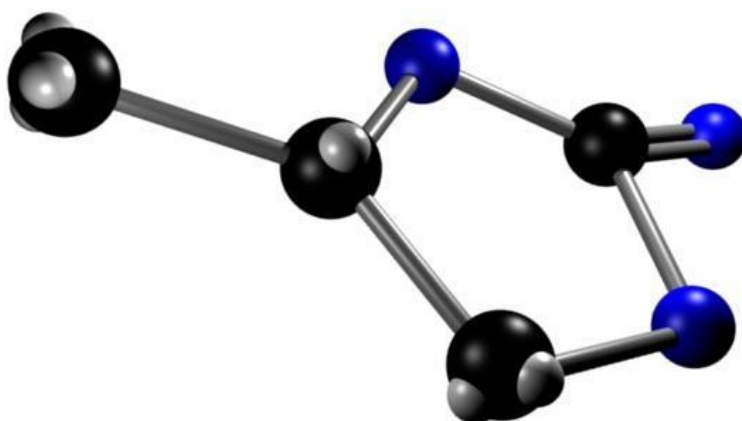
Obr. 2 Molekula sulfolanu

## 5.2 Propylenkarbonát

Propylenkarbonát je organické, velmi polární, aprotické rozpouštědlo. Jedná se o cyklický ester propylenglykol a kyselinu uhličitou viz obr. 3. Bezbarvá až lehce nažloutlá tekutina. Propylenkarbonát může být použit jako rozpouštědlo pro aplikace s vysokým napětím nebo kondenzátorech v elektronickém průmyslu, dále jako rozpouštědlo a změkčovadlo při výrobě polymerů. Využívá se pro odstranění oxidů uhličitých a sirných plynů ze zemního plynu. Bývá také využíván v průmyslových oblastech, jako je textil, potisk, barvení, atd[5].

Tabulka 3 Vybrané vlastnosti propylenkarbonátu

Chemické složení	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Molární hmotnost	102,09 g/mol
Hustota	1190 kg/m <sup>3</sup>
Bod tání	-55,0 °C
Bod varu	241,7 °C
Bod vzplanutí	122,0 °C
Teplota samovznícení	455 °C
Viskozita (při 25°C)	2,5 mPa·s
Dipólový moment (při 20°C)	4,92 D
Relativní permitivita	65



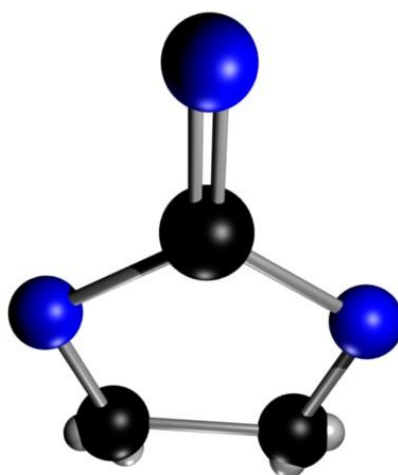
Obr. 3 Molekula propylenkarbonátu

### 5.3 Ethylenkarbonát

Ethylenkarbonát je vyráběn kontinuálním procesem při reakci ethylen oxidu s oxidem uhličitým (CO<sub>2</sub>) a prodáván o různé čistotě a barvě závislé na dodavateli. Na obrázku 4 je znázorněna molekula ethylenkarbonátu. Ethylenkarbonát má vynikající rozpustnost, reaktivitu, nízkou toxicitu a je biologicky rozložitelný. Rozpouštědlo má vysoký bod tuhnutí a je využíváno v mnoha aplikacích jako zemědělství, výroba inkoustů a barviv, anorganických solí, přísada do pohonných hmot, mazacích a hydraulických kapalin a složka elektrolytů v lithium- iontových bateriích[6].

Tabulka 4 Vybrané vlastnosti ethylenkarbonátu

Chemické složení	$C_3H_4O_3$
Molární hmotnost	88,06 g/mol
Hustota	1321 kg/m <sup>3</sup>
Bod tání	36,3 °C
Bod varu	248,2 °C
Bod vzplanutí	152,0 °C
Teplota samovznícení	465,0 °C
Viskozita (při 40°C)	1,5 mPa·s
Dipólový moment	5.35 D
Relativní permitivita (při 25°C)	89,78



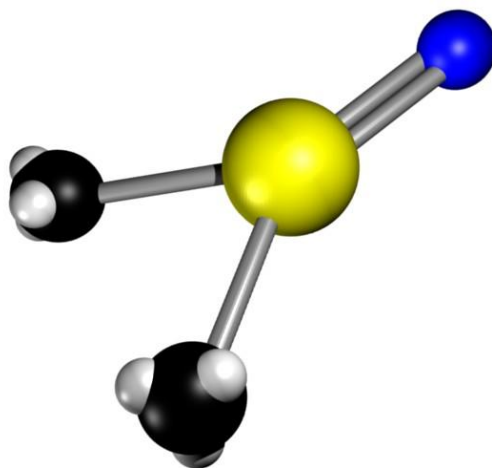
Obr. 4 Molekula ethylenkarbonátu

## 5.4 Dimethylsulfoxid

Dimethylsulfoxid (obr. 5) je bezbarvá kapalina bez zápachu. Rozpouštědlo je mírně kyselé, plně mísitelné s vodou a dalšími organickými rozpouštědly. Patří do skupiny aprotických polárních rozpouštědel. Zvláštní vlastnosti dimethylsulfoxidu je velmi snadné pronikání do kůže či jiné buněčné membrány, proto je často používán v lékařství a farmaceutickém průmyslu[7].

Tabulka 5 Vybrané vlastnosti dimethylsulfoxidu

Chemické složení	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> OS
Molární hmotnost	78,13 g/mol
Hustota	1100 kg/m <sup>3</sup>
Bod tání	18,5 °C
Bod varu	189 °C
Bod vzplanutí	89 °C
Teplota samovznícení	215 °C
Viskozita	1,99 mPa·s
Dipólový moment	4,1 D
Relativní permitivita	48



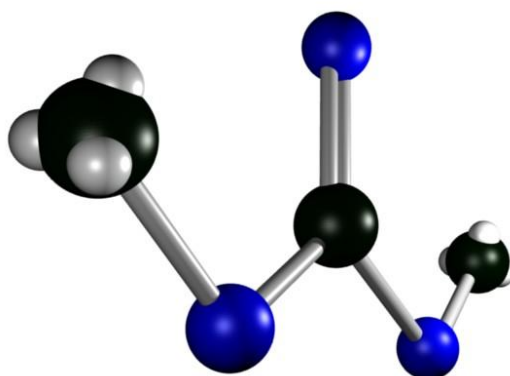
Obr. 5 Molekula dimethylsulfoxidu

## 5.5 Dimethylkarbonát

Dimethyl karbonát spadá do třídy chemických látek, tzv. těkavé organické sloučeniny, což znamená, že je sloučenina založená na uhlíku, která se vypařuje při běžných teplotách. Dimethylkarbonát (obrázek. 6) je netoxická sloučenina, je klasifikována jako hořlavina a nemá nepříznivé účinky na lidský organismus při kontaktu nebo vdechnutí. Použití tohoto rozpouštědla je různorodé, i když obvykle se používá jako činidlo v jiných chemických procesů. Dimethylkarbonát má vysoký obsah kyslíku a žádnou silnou vazbu uhlík-uhlík je snadno rozpustný v motorové naftě je ideální aditivem. Dále se využívá a litium – iontových bateriích kde je lithiová anoda v organickém rozpouštědle[8,9]

Tabulka 6 Vybrané vlastnosti dimethylkarbonátu

Chemické složení	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>
Molární hmotnost	90,08 g/mol
Hustota	1170 kg/m <sup>3</sup>
Bod tání	2,0 – 4,0 °C
Bod varu	153,0 °C
Bod vzplanutí	17,0 °C
Teplota samovznícení	458,0 °C
Viskozita (při 25°C)	0,584 mPa·s
Dipólový moment	0,91 D
Relativní permitivita	3,17



Obr. 6 Molekula dimethylkarbonátu

## 6 Tenze páry nad roztoky netěkavých látek

Srovnáním tenze nasycené páry nad čistým rozpouštědlem s tenzí páry nad roztokem netěkavé látky v témž rozpouštědle se ukázalo, že tenze páry nad roztokem *je vždy nižší* než nad čistým rozpouštědlem. L. VON Babo (1848) sledoval tento jev kvantitativně a zjistil, že *relativní snížení tenze páry* (rozdíl tenzí páry čistého rozpouštědla a roztoku dělený tenzí páry nad čistým rozpouštědlem, tedy  $\frac{p^0 - p}{p^0}$ ) *nezávisí na teplotě*. Závislost snížení tenze páry na koncentraci prostudoval A. Wüllner (1856) a matematicky formuloval F. M. Fakult (1886). Zjistily, že *relativní snížení tenze páry rozpouštědla nad roztokem je rovno molárnímu zlomku rozpuštěné látky v roztoku*. Tento tzv. RAOULTŮV zákon lze vyjádřit vztahem:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = x_2 \quad (2)$$

kde  $p^0$  je tenze páry nad čistým rozpouštědlem,  $p$  – tenze páry nad roztokem,  $n_1$  – počet molů rozpouštědla,  $n_2$  počet molů rozpuštěné látky a  $x_2$  molární zlomek rozpuštěné látky[10].

Zvážíme-li tenzi páry nad čistým rozpouštědlem a nad roztokem při stejné teplotě, můžeme pomocí Raultova zákona vypočítat molekulární váhu rozpuštěné látky. Stačí jen upravit rovnici 2 tak, že se ve jmenovateli zanedbá  $n_2$  a proti  $n_1$  (u zředěných roztoků je totiž  $n_2 \ll n_1$ ) a počty molů složek se vyjádří obvyklým způsobem jako podíly gramových množství složek a jejich molárních hmot, číselně rovných jejich molekulovým vahám:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{m_2 \cdot M_1}{M_2 \cdot m_1} \quad (3)$$

kde  $m_1$  je hmotnost rozpouštědla v g a  $m_2$  je hmotnost rozpuštěné látky v g.

Známe-li molekulovou váhu použitého rozpouštědla  $M_1$  a navážky látek i rozpouštědla, lze po dosazení změřené hodnoty relativního snížení tenze páry vypočítat z této rovnice molekulovou váhu rozpuštěné látky  $M_2$ .

Do rovnice 3 se někdy zavádí molární koncentrace  $c$ , a to tak, že se za  $n_2$  dosadí:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} \approx n_2 \cdot \frac{M_1}{m_1} = \frac{c \cdot V \cdot M_1}{1000 \cdot m_1} \quad (4)$$

Protože výraz  $\frac{m_1}{V}$  lze u zředěného roztoku považovat za hustotu roztoku  $\rho$ , je možno psát:

$$\frac{p^0 - p}{p^0} \approx \frac{c \cdot M_1}{1000 \cdot \rho} \quad (5)$$

Pro měření snížení tenze páry nad roztoky byly zkonstruovány zvláštní přístroje např. Menziesův přístroj)[10].

## 6.1 Zvýšení bodu varu a snížení bodu tuhnutí roztoků netěkavých látek

Důsledkem snížení tenze páry nad roztokem je *zvýšení jejich bodu varu a snížení jejich bodu tuhnutí*[10]. Vyneseme-li do grafu teplotní závislost tlaku páry nad roztokem a tlaku páry nad kapalným i nad tuhým rozpouštědlem, vidíme (obr. 7), že důsledkem snížení tlaku páry je i zvýšení bodu varu (tlak par nad rozpouštědlem dosáhne hodnoty atmosférického tlaku při teplotě vyšší než je tlak par nad čistým rozpouštědlem) a snížením bodu tuhnutí (tlak par nad roztokem je stejný jako tlak par nad tuhou fází při teplotě nižší než

tlak par nad čistým kapalným rozpouštědlem). Jak je z obrázku 7 patrné, je zvýšení bodu varu  $\Delta T_V$  úměrné snížení tlaku páry ( $p^0 - p$ ). Dosadíme-li za ( $p^0 - p$ ) z Raoultova zákona, ve kterém vyjádříme množství rozpuštěné látky její molalitou ( $c_m$ )<sub>1</sub>

$$(c_m)_2 = \frac{m_2}{m_1 \cdot M_2} \quad (6)$$

dostaneme

$$\Delta T_V = K_e \cdot c_m \quad (7)$$

Konstanta úměrnosti  $K_e$ , tzv. *ebulioskopická konstanta*, je číselně rovna zvýšení bodu varu ideálního jednomolárního roztoku; je charakteristická pro dané rozpouštědlo (nikoliv pro rozpuštěnou látku) a její hodnota pro vodné roztoky je  $0,520 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  [10,11].

Zvýšení bodu varu je přímo úměrné molalitě rozpuštěné látky. Pro výpočet molární hmotnosti  $M_2$  se ovšem lépe hodí vztah:

$$\Delta T_V = \frac{K_e \cdot m_2}{M_2 \cdot m_0} \quad (8)$$

Pro přesná měření bodu varu roztoku i čistého rozpouštědla se používá přístroj zvaný euliometr s Backamanovým teploměrem, na kterém lze odečítat až tisíce stupňů. Ebulioskopickou metodou lze měřit molární hmotnost do hodnoty  $20 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Ebulioskopickou konstantu  $K_e$  lze pro používané rozpouštědlo najít v tabulkách [10,11].

U zředěných roztoků, které jeví snížení tenze páry proti čistému rozpouštědlu a v důsledku toho také zvýšení bodu varu, bylo dále zjištěno, že jejich *bod tuhnutí je nižší než bod tuhnutí čistého rozpouštědla*. Lze ukázat, že snížení bodu tuhnutí roztoků je rovněž důsledkem snížení tenze páry nad roztokem. Křivka tenze páry nad roztokem leží podle Raoultova zákona níže než křivka tenze páry nad čistým kapalným rozpouštědlem. A proto bude teplota tuhnutí roztoku nižší [10].

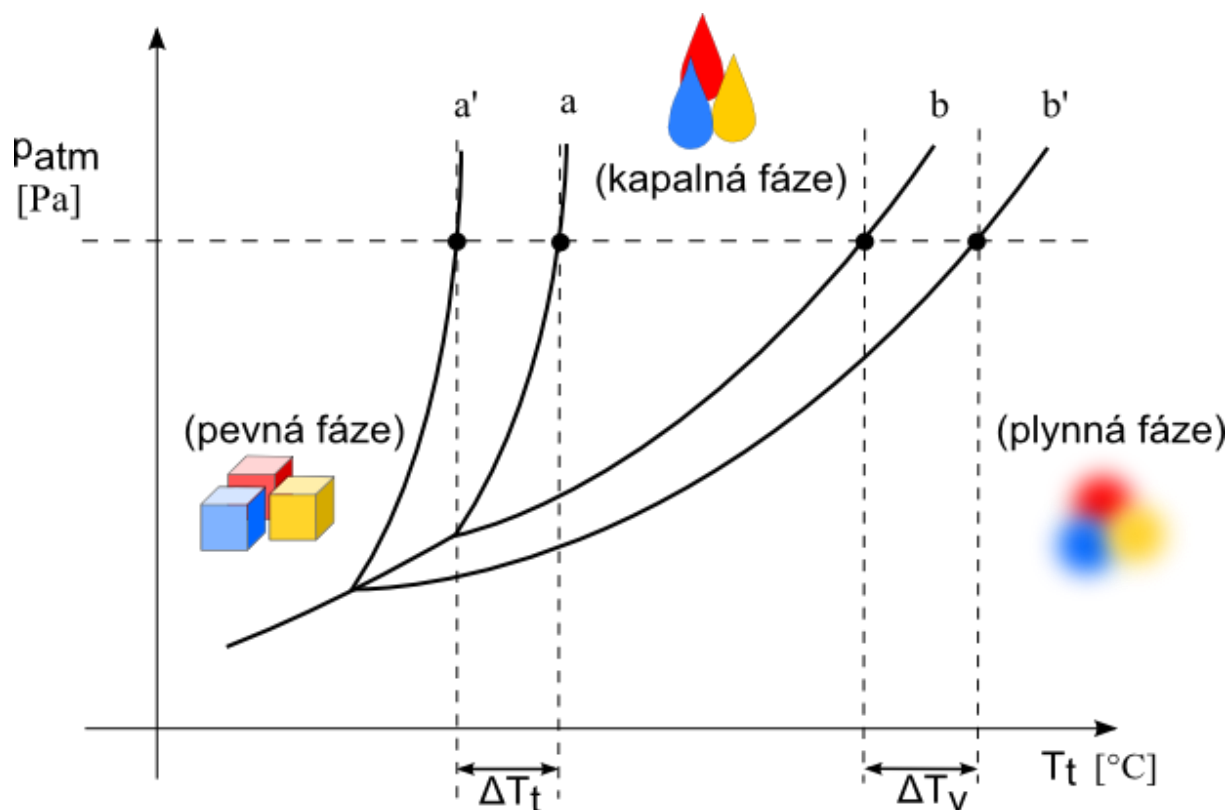
Pro zředěné roztoky byla experimentálně i teoreticky zjištěna přímá úměrnost mezi změnou bodu tuhnutí  $\Delta T_i$  a molalitou roztoku  $c_m$

$$-\Delta T_i = K_k \cdot c_m = \frac{K_k \cdot m_2}{M_2 \cdot m_1} \quad (9)$$

Konstanta  $K_k$  tzv. *kryoskopická konstanta*, se číselně rovná snížení bodu tuhnutí jednomolárního ideálního roztoku; je charakteristická pro použité rozpouštědlo a pro vodu má hodnotu  $1,860 \text{ K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že jde o *snížení* bodu tuhnutí  $\Delta T_i < 0$ ; molalita i



kryoskopická konstanta mají ovšem hodnoty kladné, a proto musí být v rovnici 9 znaménko mínus. Metody měření bodu tuhnutí (kryoskopie) lze používat k určování molárních hmotností až do  $40 \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$  [10,11].



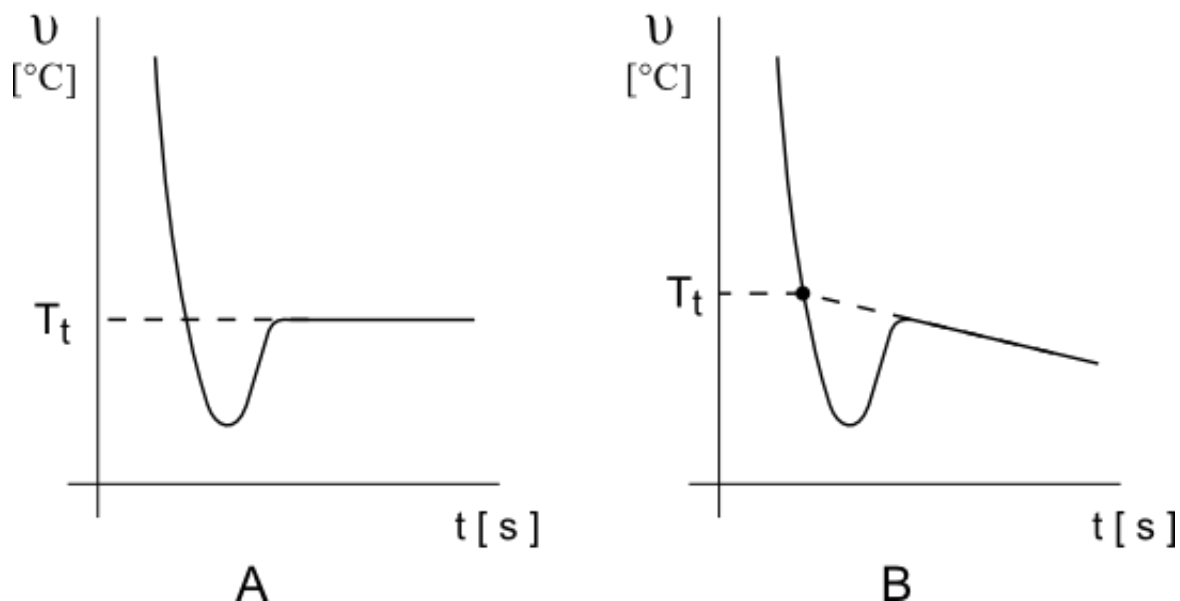
Obr. 7 Teplotní závislost tlaku páry nad kapalným i tuhým rozpouštědlem a nad zředěným roztokem málo těkavé látky

Průběhy  $a$  a  $b$  jsou pro čisté rozpouštědlo a průběhy  $a'$  a  $b'$  pro roztok rozpouštědla a soli.

## 6.2 Kryoskopie

Kryoskopie je metoda založená na měření závislosti bodu tuhnutí roztoku na jeho složení. Metoda vychází z Raoultova zákona, který označuje závislost tlaku syté páry nad kapalným roztokem na množství rozpuštěné látky. Rozpuštěním netěkavé látky v těkavém rozpouštědle se sníží tlak par nad roztokem a to se projeví snížením bodu tuhnutí roztoku oproti čistému rozpouštědlu. Podmínkou správné aplikace kryoskopické metody je, aby se rozpouštědlo vylučovalo z roztoku jako čistá složka a netvořily se směsné krystaly. Odpovídající snížení teploty tuhnutí roztoku je úměrné pouze počtu rozpuštěných částic (molekul, iontů nebo asociátů) netěkavé složky [12].

Při kryoskopii se měří teplota vzorku, ponořeného do chladicí lázně, v závislosti na čase. Z průběhu této závislosti lze určit bod tuhnutí viz obrázek 8.



Obr. 8 Průběh chladnutí směsi

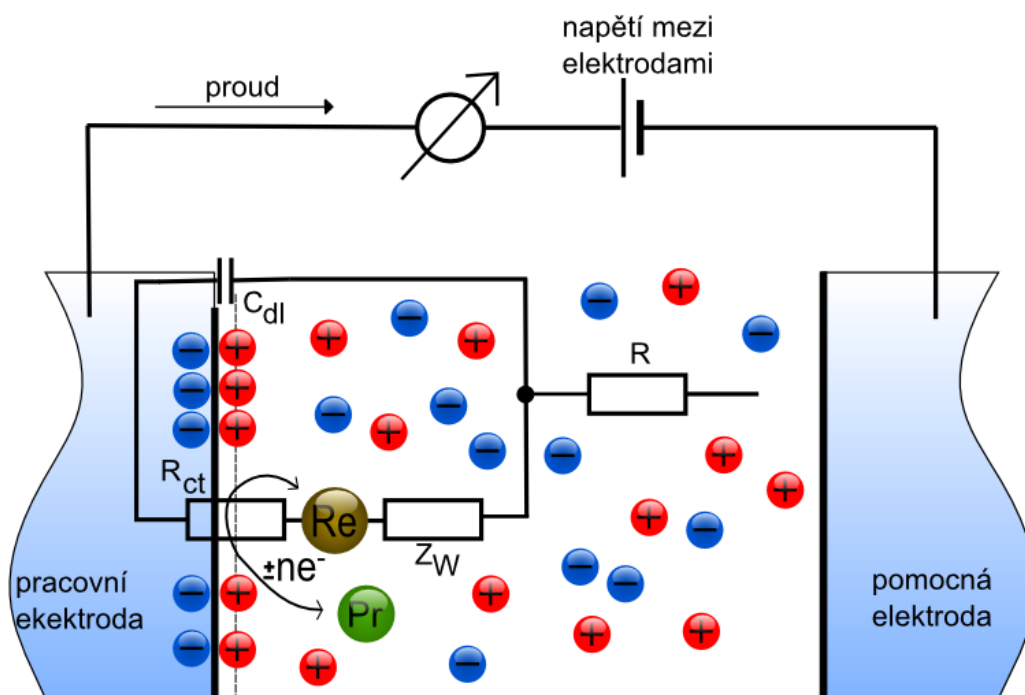
Průběh křivek chladnutí soustavy v případě, že dochází k podchlazení a návod k odečtení teploty tuhnutí  $T_t$  čistého rozpouštědla je schematicky naznačen na obr. 8 A, teploty tuhnutí  $\nu$  roztoku na obr. 8 B. Minimum na křivkách chladnutí představuje počátek tvorby krystalické fáze a určuje zároveň velikost podchlazení soustavy. Teplotu tuhnutí soustavy nalezneme na křivce chladnutí kapalně fáze extrapolací lineární části, jak je zřejmé z obr. 8 A, B. Pravá větev křivky chladnutí roztoku (obr. 8 B) není rovnoběžná s osou času, protože systém má jeden stupeň volnosti. Vylučováním krystalu rozpouštědla z roztoku se mění složení roztoku a s ním i teplota tuhnutí  $T_t$  systému. Proto provádíme naznačenou extrapolaci[12].

Krystalizace rozpouštědla způsobuje, že sůl zůstává v rozpuštěné části směsi a v této části tím pádem roste koncentrace. Nárůst koncentrace opět způsobí další pokles bodu tuhnutí.

## 7 Elektrochemická impedanční spektroskopie

V důsledku rozdílu potenciálu mezi elektrodami elektrochemického článku, ať již galvanického nebo elektrolytického, prochází článkem elektrický proud. Prochází-li elektrochemickým článkem proud, dochází na elektrodách k *polarizačním jevům, které průchodu proudu brání*. Příčinou je pomalost některého z kroků, z nichž se skládá elektrodový proces. Jednotlivé kroky, v nejjednodušším případě transport elektroaktivního materiálu mezi povrchem elektrody a roztokem, reakce přenosu náboje a odpor v roztoku

elektrolytu, přispívají k celkové polarizaci příspěvky, jimiž jsou koncentrační, aktivační a ohmická polarizace. Příspěvky jednotlivých kroků si lze proto přestavit jako jakési „odpory“ či „impedance“, které, dle aktuálních podmínek v elektrochemické cele, více či méně ovlivňují velikost proudu procházející elektrodou. Elektrodu tak lze popsat *náhradním (ekvivalentním) elektrickým obvodem* elektrodu ve voltametrické cele popisuje např. tzv. Randlesův ekvivalentní obvod, viz obr. 9. Obsahuje kapacitu elektrické dvojvrstvy  $C_{dl}$ , odpor elektrolytu  $R$ , reakční odpor  $R_{ct}$  reprezentující aktivační polarizaci a tzv. Warburgovu impedanci  $Z_W$ , reprezentující transport reagující částice z roztoku k povrchu elektrody[2].



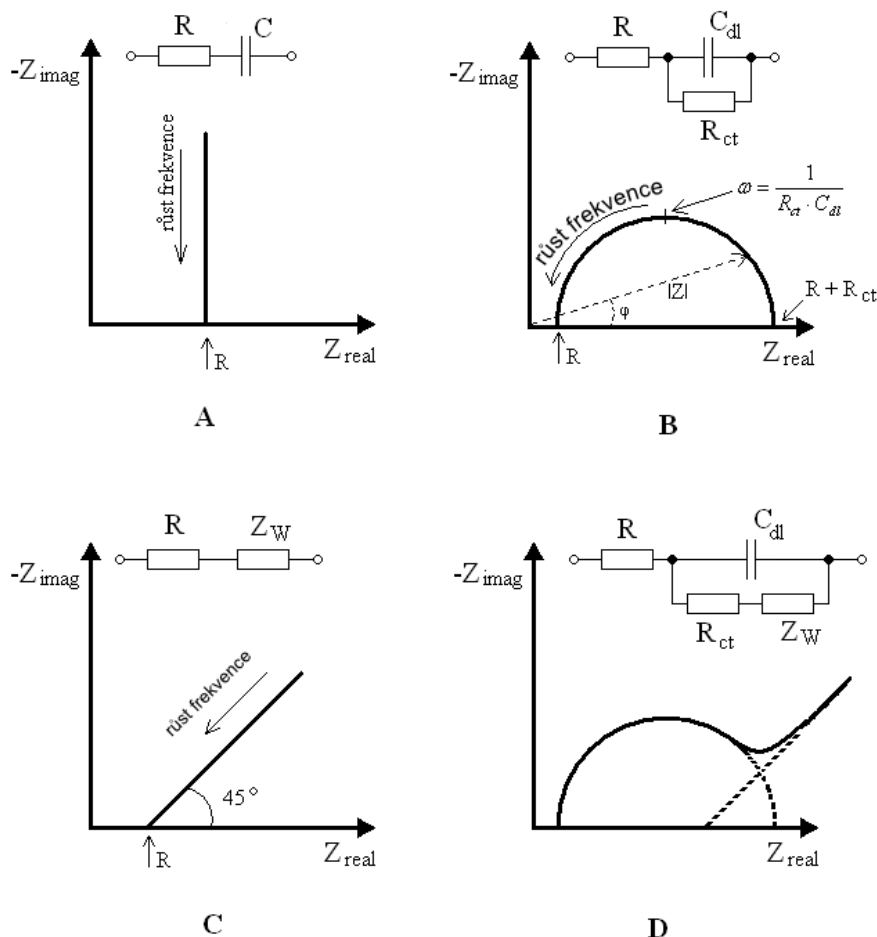
Obr. 9 Randlesův ekvivalentní obvod – Re je částice reagující na elektrodě, Pr je produkt elektrodové reakce princip převzat z[2]

Pokud takto charakterizovanou elektrodou prochází střídavý proud o programově řízené frekvenci (v intervalu řádově jednotek mHz až stovky kHz a o amplitudách řádově jednotek mV), jednotlivé komponenty se projevují při různých frekvencích různě. Fázově citlivým usměrněním proudu a vhodným zobrazením a interpretací získaných dat lze hodnoty jednotlivých komponent náhradního obvodu určit a tak charakterizovat vlastnosti studované elektrody. A tím se zabývá *elektrochemická impedanční spektroskopie*[2].

Celková impedance obvodu,  $Z$ , jímž prochází střídavý proud sinusového tvaru lze vyjádřit součtem reálné a imaginární složky

$$Z = R - jX_C = Z_{real} + Z_{imag} \quad (10)$$

kde  $j$  je imaginární jednotka definována jako  $j^2 = -1$ . Reálná složka je frekvenčně nezávislá, imaginární na frekvenci závisí. V impedanční spektroskopii se zpravidla zobrazuje závislost  $Z_{imag}$  na  $Z_{real}$  při různých frekvencích, tzv. Nyquistův graf. Na tomto grafu se různé kombinace odporů a kapacit projevují různě viz obr. 10[2].



Obr. 10 Nyquistovy grafy pro různé ekvivalentní obvody elektrody[2]

Obr. 10A. Odpor v sérii s kapacitou se projevuje jako série bodů (každý odpovídá určité frekvenci) ležících na přímce rovnoběžné s imaginární osou. Při vysokých frekvencích, kdy se impedance kondenzátoru neprojevuje,  $X_C \rightarrow 0$ , protíná přímka reálnou osu v bodě odpovídající hodnotě odporu  $R$ . Tento případ představuje elektrodu dokonale pokrytou filmem izolantu (dielektrika) ponořenou do roztoku elektrolytu[2].

Obr. 10B. Odpor a kapacita v paralelním zapojení se projevuje jako polokružnice, při vysokých frekvencích je impedance kondenzátoru malá, takže paralelní odpor se neprojeví (je jakoby zkratován), celkovou impedanci určuje pouze odpor  $R$ . Naopak, při velmi malých frekvencích, kdy  $X_C \rightarrow \infty$ , určuje celkovou impedanci součet  $R + R_{ct}$ . Maximum na polokružnici je při frekvenci, pro níž platí:

$$\omega = \frac{1}{R_{ct} \cdot C_{dl}} \quad (11)$$

kde  $\omega$  je úhlová rychlost v  $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ . Z grafu lze pro každou frekvenci určit celkovou impedanci obvodu  $|Z|$ , a fázový úhel  $\varphi$ , jimiž se liší registrovaný proud od vstupního sinusového napětí. Tento případ by odpovídal elektrochemické cele, v níž by do elektrodového děje nezasahovaly transportní procesy[2].

Obr. 10C. Pokud by byl elektrodový děj řízen čistě difúzí k planární elektrodě a jiné impedance by se neuplatňovaly, určovala by závislost  $Z_{imag}$  na  $Z_{real}$  pouze Warburgova impedance a Nyquistův graf by byl přímkou o směrnici  $45^\circ$ . Při vysokých frekvencích transportní impedance klesá, protože pohybující se ion urazí jen velmi malou dráhu, než změni směr, pokud by se ještě projevoval odpor elektrolytu  $R$ , protněla by přímkou reálnou osu v bodě rovném hodnotě tohoto odporu[2].

Obr. 10D. V případě reálné voltametrické elektrody se zpravidla uplatňují všechny uvedené jevy, takže se projeví i na Nyquistově grafu. Je nutné podotknout, že elektrody v praxi používané bývají často charakterizovány komplikovanějším náhradním obvodem. Na procházející proud mají vliv i jiné než diskutované impedance, např. různé filmy absorbovaných či elektrochemicky vyloučených látek, současně probíhající reakce ať již heterogenní na elektrodě, či homogenní v roztoku, korozní reakce atd. Správným vyhodnocením „elektrochemického impedančního spektra“ – Nyquistova grafu, a navržením ekvivalentního obvodu, lze zjistit řadu parametrů tyto jevy charakterizujících[2]

## 8 Hořlavost

Riziko rozpouštědel spočívá ve schopnosti se samovznítit nebo jejich páry jsou schopny tvořit hořlavou dokonce i výbušnou směs se vzduchem. Na toto se musí brát ohled, při používání nebo skladování za zvýšených teplot, případně když je v blízkosti zdroj, který může způsobit zapálení[3].

Budeme se zabývat bodem vzplanutí jako jedním z kritérií stanovení hořlavosti.

### 8.1 Bod vzplanutí

Bod vzplanutí je nejnižší teplota zkušební vzorku přepočítaná na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa při kterém jeho směs se vzduchem, která se vytváří nad hladinou vzorku, po přiblížení zkušební plaménku vzplane. Plamen se rozšíří po povrchu vzorku a opět zhasne. Je to jedna z několika vlastností, která může být považována jako hodnocení celkové hořlavosti materiálu. Bod vzplanutí se zjišťuje v otevřeném nebo uzavřeném kelímku[13].

## 8.2 Bod hoření

Nejnižší teplota zkušební dávky, přepočtená na standardní atmosférický tlak 101,3 kPa, při které aplikace zkušebního plamene způsobí, že se páry zkušební dávky zapálí a ustáleně hoří po dobu minimálně 5 s za určených podmínek zkoušky[13].

Tabulka 7 Dělení do tříd nebezpečnosti podle bodu vzplanutí

Třída	Bod vzplanutí [ °C ]
I.	< 21
II.	21 – 55
III.	55 – 100
VI.	100 – 250

## 8.3 Clavelandova metoda otevřeného kelímku

Dynamická zkušební metoda závislá na přesnosti konečné teploty. Hlavní využití je pro materiály s vyšší viskozitou a teplotou vznícení mezi 79°C a 400°C kromě palivových olejů. Vzorek je ze začátku ohříván rychle a po dosažení dané teploty konstantní rychlostí. Plamínek přejíždí přes pohár ve stanovených intervalech a zjišťuje, zda výpary nad vzorkem vytvořily hořlavou směs[14].

## 9 Praktická část

Zadání práce:

- Prostudujte literaturu, zabývající se aprotickými rozpouštědly. Vyberte vhodné systémy s ohledem na zvýšenou bezpečnost pro použití v lithno-iontových akumulátorech.
- Připravte vybrané elektrolyty, proměřte jejich vlastnosti, jako jsou vodivost, bod vzplanutí.
- Pomocí kryoskopie určete body tuhnutí.
- Naměřené výsledky vyhodnoťte a navrhnete nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v lithno-iontových akumulátorech.
- Výsledky vyhodnoťte.

### 9.1 Měření bodu vzplanutí

Měření probíhalo na zařízení SETAFLASH SERIES 3 otevřený kelímek, Model 31000–0 viz obr. 11.

Parametry přístroje:

Teplotní rozsah:	do 300 °C
Množství vzorku:	2 ml
Čas testu:	(1 – 99) minut
Materiál kelímku:	Hliník
Rozměry (V×Š×H):	(25,6×28×25,6) cm
Hmotnost:	4 kg



Obr. 11: SETAFLASH SERIES 3 Model 31000–0

### 9.1.1 Postup měření bodu vzplanutí

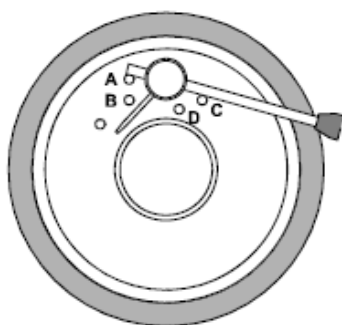
Měření bylo prováděno pro pozici ramen v **bodech A a C** viz obrázek 12. V druhém kroku byla nastavena velikost plamene. Pomocí kontrolního ventilu na plynové nádobě byl nastaven plamen testovací trysky tak, aby byl jeho **průměr 4 mm**, podle vyrytého kroužku na testovacím kelímku. Po posledním nastavením se plamen nechal ustálit po dobu 30 sekund.

Nastavení časovače: Stisknutím tlačítka *nastavení časovače* po dobu několika sekund zazněl akustický signál a na displeji byl zobrazen nápis pro nastavení časovače (Set Test Time). Pomocí kontrolního knoflíku byla nastavena doba **60 sekund**. Toto nastavení bylo použito pro všechna měření. Pokud se kontrolním knoflíkem netočí, po dobu 4 sekund, nastavená hodnota bude uložena.

Nastavení teploty: Stisknutím tlačítka *nastavení teploty* dokud nezazní akustický signál a na displeji se nezobrazí nápis pro nastavení teploty (Set Temperature). Poté se uvolní tlačítko pro *nastavení teploty*. Otáčením kontrolního knoflíku byla nastavena teplota očekávaného bodu vzplanutí. Pokud se kontrolním knoflíkem netočí, po dobu 4 sekund, nastavená hodnota bude uložena. Pohárek se nyní začíná zahřívat, poté co dojde ke stabilizaci teploty pohárku na nastavené teplotě a zazní akustický signál.

Postup testu: Do injekční stříkačky byl nabrán vzorek o **objemu 2 ml** a byl vstříknut do pohárku. Stisknutím a uvolněním tlačítka *nastavení časovače* byl spuštěn časovač. V tomto čase byl zapnut přívod plynu a zapálen plamínek, v případě potřeby byl donastaven na požadovaný průměr. Po dokončení odpočítávání časovače zazněl signál. Plamínek byl pomalu a plynule posouván nad vzorkem z výchozí do krajní polohy a zpět. Posun plamínku byl aplikován dvakrát nebo třikrát. Vizuálně bylo kontrolováno, jestli došlo k vzplanutí, někdy se kolem plamínku objevuje modrý světelný kruh (halo efekt) toto však není považováno za vzplanutí. Teplota a výsledek byl zaznamenán.

Ukončení testu: Byl vypnut přívod plynu a pomocí injekční stříkačky vyjmut vzorek z pohárku a pohárek byl vyčištěn[15].



Obr. 12 Nastavení ramínek přístroje



## 9.2 Měření vodivosti elektrolytu

Měření bylo provedeno vodivostní celou THETA '90 typu KC 503, celoskleněná dvouelektrodová platinová vodivostní elektroda pro všeobecné použití s elektrody kruhového tvaru umístěných proti sobě. Vodivostní cela byla ponořována do nádoby se vzorkem. Měření probíhalo impedanční spektroskopií na automatizovaném zařízení BioLogic za pokojové teploty 25 °C s těmito parametry:

Mode: Single Sine

Rozsah frekvencí: od 1 MHz do 100 Hz

Napětí:  $U_{p-p} = 10 \text{ mV}$

Průměrný počet měření pro jednu frekvenci:  $N_a = 5$

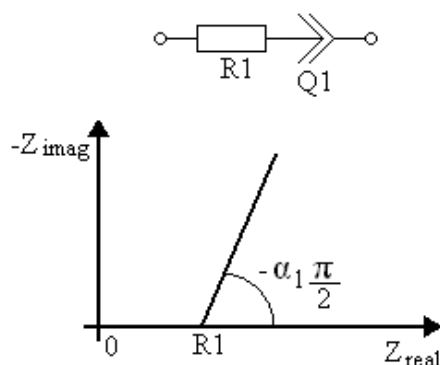
Počet cyklů: 10

Vzorky byly měřeny ve skleněných lahvičkách. Jako kalibrační vzorek, pro určení konstanty vodivostní nádoby, bylo použito roztoku chloridu draselného (KCl) v destilované vodě o koncentraci 0,5M. Před měřením každé sady vzorků byl změřen kalibrační vzorek. Při měření byl dán pozor, aby nedocházelo ke změně teploty vzorku během měření – minimální cirkulace vzduchu, zabránění dopadu přímého slunečního světla, vzorky mimo ústí ventilátorů chladících zařízení. Při výměně vzorky byla vodivostní nádoba vždy opláchnuta v sulfolanu a osušena z vnější strany. Měření probíhalo automaticky na BioLogicu. Výsledky byly považovány za správné, pokud jednotlivé průběhy vytvořily jednu tlustou čáru (stále stejný průběh) a nedocházelo k jejich posunu (vlivem teploty). Změřené průběhy byly uloženy pro pozdější vyhodnocení.

Vyhodnocení probíhalo pomocí programu EC – Lab verze 9.54. Bylo využito analýzy Z Fit při které program vypočítá, z naměřeného průběhu, hodnoty součástek zvoleného náhradního obvodu. Náhradní obvod pro všechna měření měl označení  $R_1+Q_1$ , schéma obvodu a příslušný Nyquistův graf je na obr. 13. Kde  $R_1$  je odpor elektrolytu a  $Q_1$  je zdroj konstantní fáze.  $Q_1$  je frekvenčně závislý. Nyquistův graf tohoto prvku je přímka v kladné části imaginární osy s úhlem  $-\frac{\alpha\pi}{2}$  vůči reálné ose (obrázek 13). Impedance prvku s rostoucí frekvencí roste[15].

Impedance použitého náhradního obvodu lze vypočítat pomocí vzorce:

$$Z(f) = R_1 + \frac{1}{Q_1(j2\pi f)^{\alpha_1}} \quad (12)$$



**Obr. 13** Náhradní schéma pro určení odporu elektrolytu

Nejlineárnější část průběhu, kdy se fázový posuv mezi napětím a proudem blížil nule, byla vybrána pro analýzu. Pro možnost srovnání výsledků byla vždy vybrána část od bodu 442 do maxima tedy 450. Analýza byla provedena vždy na posledním (desátém) cyklů pro daný vzorek[15].

### 9.2.1 Příklad výpočtu vodivosti a měrné vodivosti

Příklad výpočtu je pro směs 80% sulfolanu 20% dimethylsulfoxidu. Stejný postup platí pro výpočty vodivosti a měrných vodivosti všech vzorků. Jako odpor elektrolytu byla brána hodnota  $R_1$  vypočtená EC – Labem.

Kalibrační vzorek 0,5M KCl v destilované vodě,  $R = 17,14 \, \Omega$ .

Měrná vodivost KCl 0,5M pro 25°C je  $\gamma = 58,67 \, \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Odpor  $R_1$  dle EC – Labu  $R_1 = 174,1 \, \Omega$ .

Výpočet konstanty vodivostní nádoby a měrné vodivosti.

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \, [\text{S} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (13)$$

kde  $\gamma$  je měrná vodivost v  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$ ,  $\Theta$  je konstanta vodivostní nádoby v  $\text{m}^{-1}$ ,  $R$  je odpor elektrolytu v  $\Omega$ .

$$\gamma = \frac{\Theta}{R} \Rightarrow \Theta = \gamma \cdot R [ \text{m}^{-1} ]$$

$$\Theta = 5,867 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} \cdot 17,14 \Omega$$

$$\underline{\underline{\Theta = 100,56 \text{ m}^{-1}}}$$

$$\gamma = \frac{\Theta}{R}$$

$$\gamma = \frac{100,56 \text{ m}^{-1}}{174,1 \Omega}$$

$$\underline{\underline{\gamma = 0,577 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1} = 5,77 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}}}$$

Výpočet vodivosti vzorku:

$$G = \frac{1}{R} [\text{S}]$$

$$G = \frac{1}{174,1 \Omega}$$

$$\underline{\underline{G = 5,74 \text{ mS}}}$$

### 9.3 Měření bodu tuhnutí

Při měření byl termočlánek ponořen do vzorku tak aby se nedotýkal stěn nebo dna nádoby. Celá nádoba byla vložena do chladicí lázně (směs vody a ledové tříště nebo líhu chlazený tekutým dusíkem). Byla zaznamenávána teplota v pevně stanovených časových intervalech a vynesena do grafu. Vzorkem bylo pomalu mícháno, pomocí skleněné tyčinky, pro rovnoměrné rozložení teploty ve vzorku. Míchání muselo být velmi pomalé, aby se nedodávala energie do roztoku a neovlivnil se bod tuhnutí. Při vizuálním shledání že vzorek zmrzl, bylo měření ukončeno. Po ohřátí vzorku na pokojovou teplotu se měření opakovalo.

### 9.4 Seznam měřených vzorků

V následujících tabulkách je uveden seznam vzorků, na kterých byly měřeny vlastnosti dle zadání diplomové práce. Vzorky, hlavně druhy rozpouštědel, byly vybrány s ohledem na vhodnost použití v lithno – iontových akumulátorech za účelem zlepšení požadovaných vlastností.

### 9.4.1 Vzorky pro měření bodu vzplanutí a vodivosti

Tabulka 8 Vzorky pro měření bodu vzplanutí a vodivosti sulfolan a propylenkarbonát

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>propylenkarbonát</sub> [ml]	c [mol·l <sup>-1</sup> ]	m LiClO <sub>4</sub> [g]
10	0,60	5,40	1,00	0,638
20	1,20	4,80	1,00	0,638
40	4,40	6,60	1,00	1,170
50	3,00	3,00	1,00	0,638
60	6,60	4,40	1,00	1,170
80	4,80	1,20	1,00	0,638
90	9,90	1,10	1,00	1,170

Tabulka 9 Vzorky pro měření bodu vzplanutí a vodivosti sulfolan a ethylenkarbonát

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>ethylenkarbonát</sub> [ml]	c [mol·l <sup>-1</sup> ]	m LiClO <sub>4</sub> [g]
10	1,10	9,90	1,00	1,170
20	1,20	4,80	1,00	0,638
40	4,40	6,60	1,00	1,170
50	3,00	3,00	1,00	0,638
60	6,60	4,40	1,00	1,170
80	4,80	1,20	1,00	0,638
90	9,90	1,10	1,00	1,170

Tabulka 10 Vzorky pro měření bodu vzplanutí a vodivosti sulfolan a dimethylkarbonát

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>dimethylkarbonát</sub> [ml]	c [mol·l <sup>-1</sup> ]	m LiClO <sub>4</sub> [g]
10	0,60	5,40	1,00	0,638
20	1,20	4,80	1,00	0,638
40	4,40	6,60	1,00	1,170
50	3,00	3,00	1,00	0,638
60	6,60	4,40	1,00	1,170
80	4,80	1,20	1,00	0,638
90	9,90	1,10	1,00	1,170

Tabulka 11 Vzorky pro měření bodu vzplanutí sulfolan a dimethylsulfoxid

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>dimethylsulfoxid</sub> [ml]	c [mol·l <sup>-1</sup> ]	m LiClO <sub>4</sub> [g]
10	1,10	9,90	1,00	1,170
20	1,20	4,80	1,00	0,638
40	4,40	6,60	1,00	1,170
50	3,00	3,00	1,00	0,638
60	6,60	4,40	1,00	1,170
80	4,80	1,20	1,00	0,638
90	9,90	1,10	1,00	1,170

Příklad výpočtu hmotnosti LiClO<sub>4</sub>:

$$m = M \cdot V \cdot c \text{ [ g ]} \quad (14)$$

kde  $m$  je hmotnost v g rozpuštěné soli LiClO<sub>4</sub>,  $M$  je molární hmotnost v g · mol<sup>-1</sup>,  $V$  je objem v l,  $c$  je koncentrace v mol,  
pro LiClO<sub>4</sub> je  $M = 106,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$$m = M \cdot V \cdot c \text{ [ g ]}$$

$$m = 106,39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot 0,011 \text{ l} \cdot 1 \text{ mol}$$

$$\underline{\underline{m = 1,170 \text{ g}}}$$

#### 9.4.2 Vzorky pro měření bodu tuhnutí

Pro ověření snížení bodu tuhnutí přidáním soli do rozpouštědla byly nejprve proměřeny vzorky pouze s jedním rozpouštědlem (sulfolanem) pro různé koncentrace soli LiClO<sub>4</sub>. První měření probíhalo na Masarykově Univerzitě za pomoci doc. RNDr. Libuše Trnkové, CSc.. Další měření probíhala na Ústavu přístrojové techniky za spolupráce prof. Ing. Karla Bartuška, DrSc..

Tabulka 12 Seznam vzorků sulfolanu pro kryoskopii

c LiClO <sub>4</sub> [mol]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	m LiClO <sub>4</sub> [g]
0,00	10,00	0,000
0,20	10,00	0,213
0,40	10,00	0,426
0,60	10,00	0,638
0,70	10,00	0,745
1,00	10,00	1,064

Tabulka 13 Seznam vzorků pro kryoskopii směs sulfolan a propylenkarbonát

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>propylenkarbonát</sub> [ml]
0	0,0	6,0
20	1,2	4,8
40	2,4	3,6
60	3,6	2,4
80	4,8	1,2

Tabulka 14 Seznam vzorků pro kryoskopii směs sulfolan a dimethylkarbonát

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>dimethylkarbonát</sub> [ml]
0	0,0	6,0
20	1,2	4,8
40	2,4	3,6
60	3,6	2,4
80	4,8	1,2

Tabulka 15 Seznam vzorků pro kryoskopii směs sulfolan a dimethylsulfoxid

Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>dimethylsulfoxid</sub> [ml]
0	0,0	6,0
20	1,2	4,8
40	2,4	3,6
60	3,6	2,4
80	4,8	1,2

Tabulka 16 Seznam vzorků pro kryoskopii směs sulfolan a ethylenkarbonát

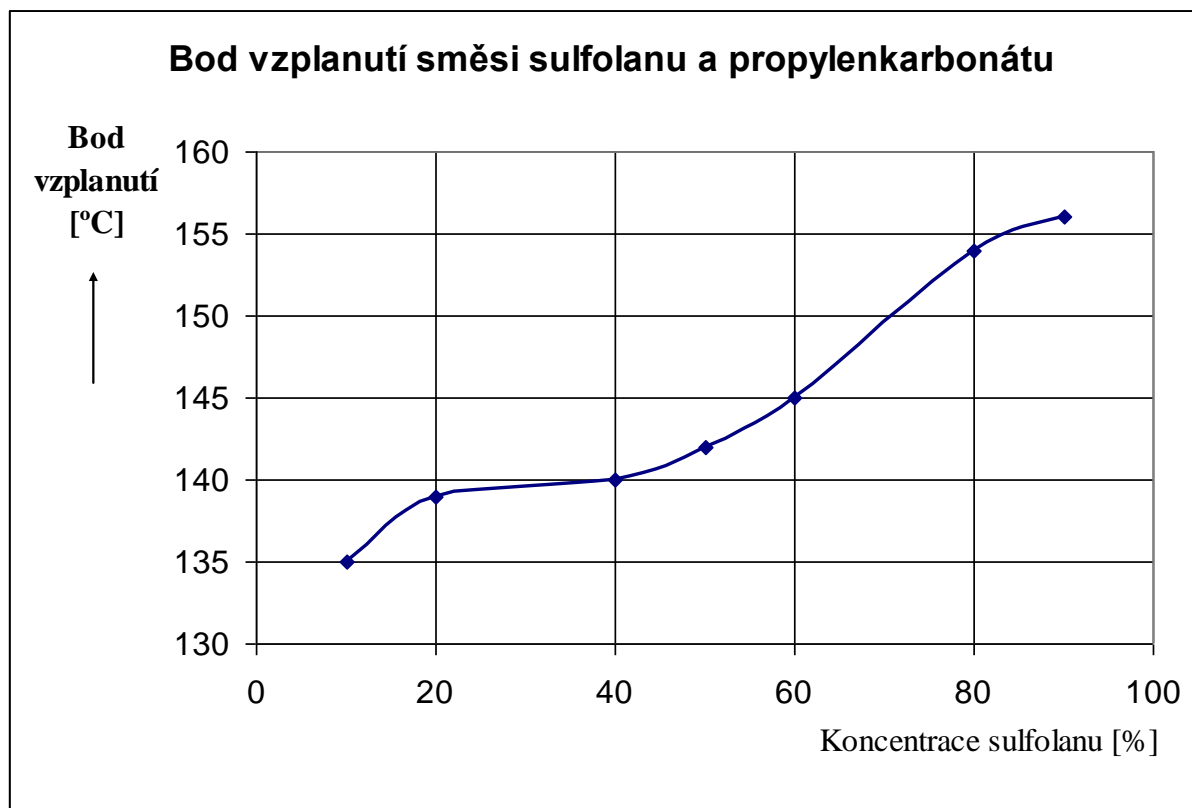
Koncentrace sulfolanu [%]	V <sub>sulfolan</sub> [ml]	V <sub>ethylenkarbonát</sub> [ml]
0	0,0	6,0
20	1,2	4,8
40	2,4	3,6
60	3,6	2,4
80	4,8	1,2

## 9.5 Výsledky měření bodu vzplanutí

Bod vzplanutí byl měřen metodou otevřeného kelímku za atmosférického tlaku. Ve všech směsích, sulfolanu a druhého rozpouštědla, byla rozpuštěna sůl o koncentraci  $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{LiClO}_4$ . Každý vzorek s různým poměrem rozpouštědel byl několikrát vyměněn po pátém případně šestém měření bodu vzplanutí. Bod vzplanutí každého vzorku byl měřen minimálně desetkrát.

Tabulka 17 Bod vzplanutí směsí sulfolanu a propylenkarbonátu

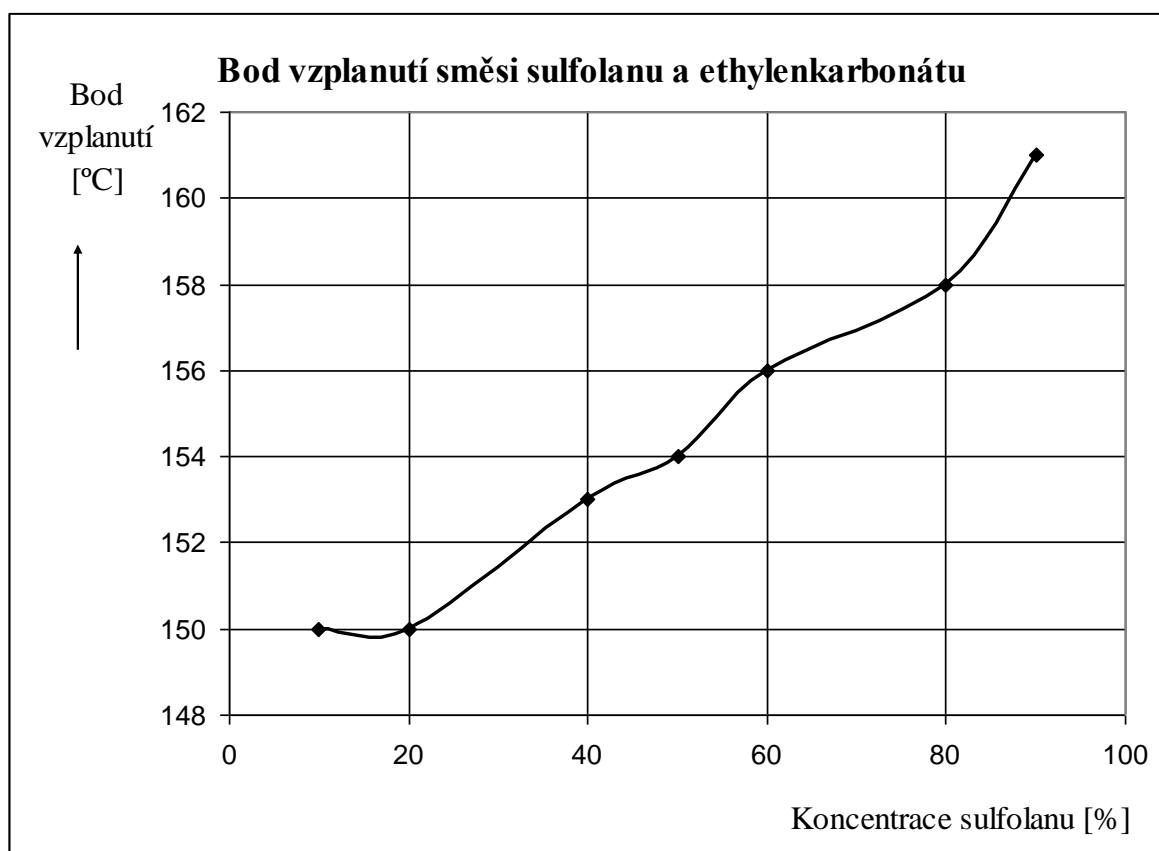
Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ propylenkarbonát
10	135
20	139
40	140
50	142
60	145
80	154
90	156



Obr. 14 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu sulfolan/propylenkarbonát na koncentraci sulfolanu

Tabulka 18 Bod vzplanutí směsí sulfolanu a ethylenkarbonátu

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ ethylekarbonát
10	150
20	150
40	153
50	154
60	156
80	158
90	161

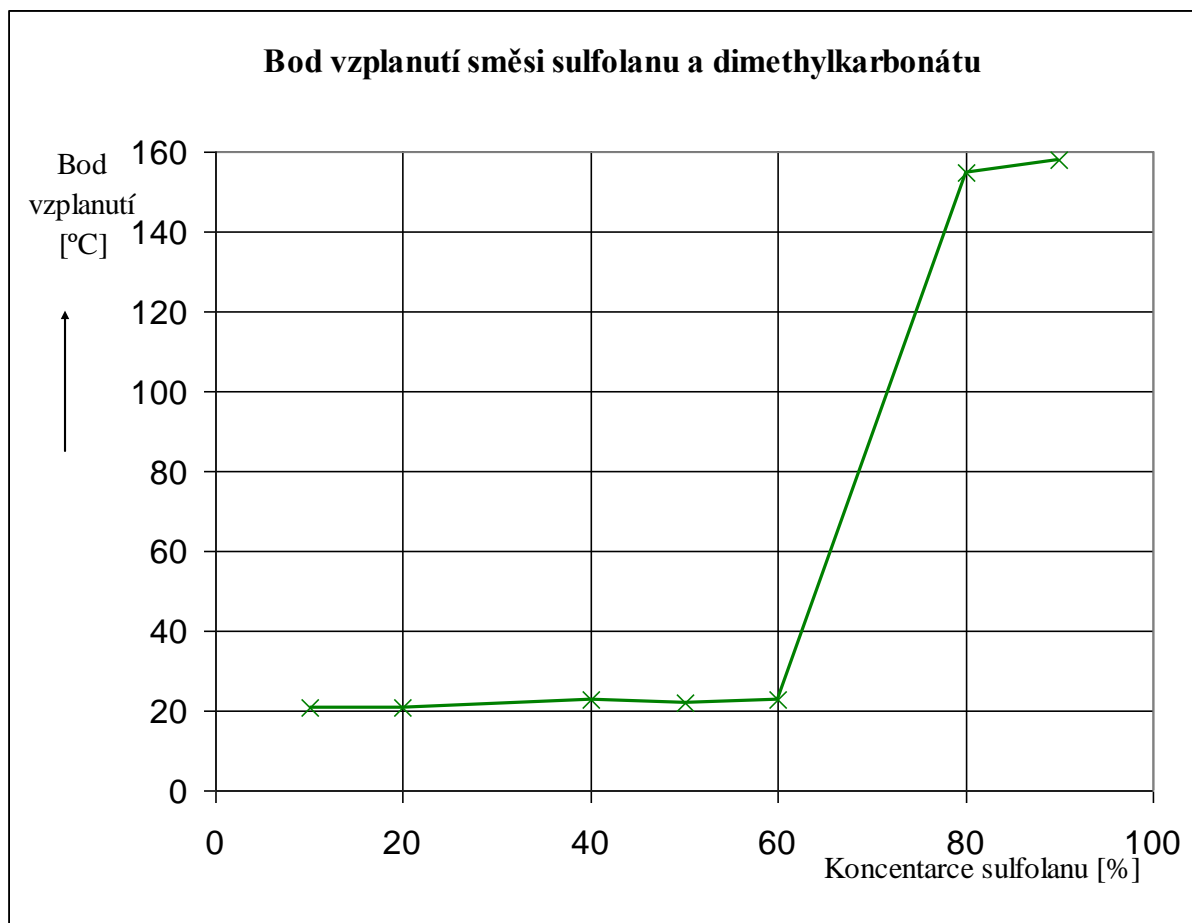


Obr. 15 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu sulfolan/ethylekarbonát na koncentraci sulfolanu

Tabulka 19 Bod vzplanutí směsí sulfolanu a dimethylkarbonátu

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ dimethylkarbonát
10	21
20	21
40	23
50	22
60	23
80	155
90	158

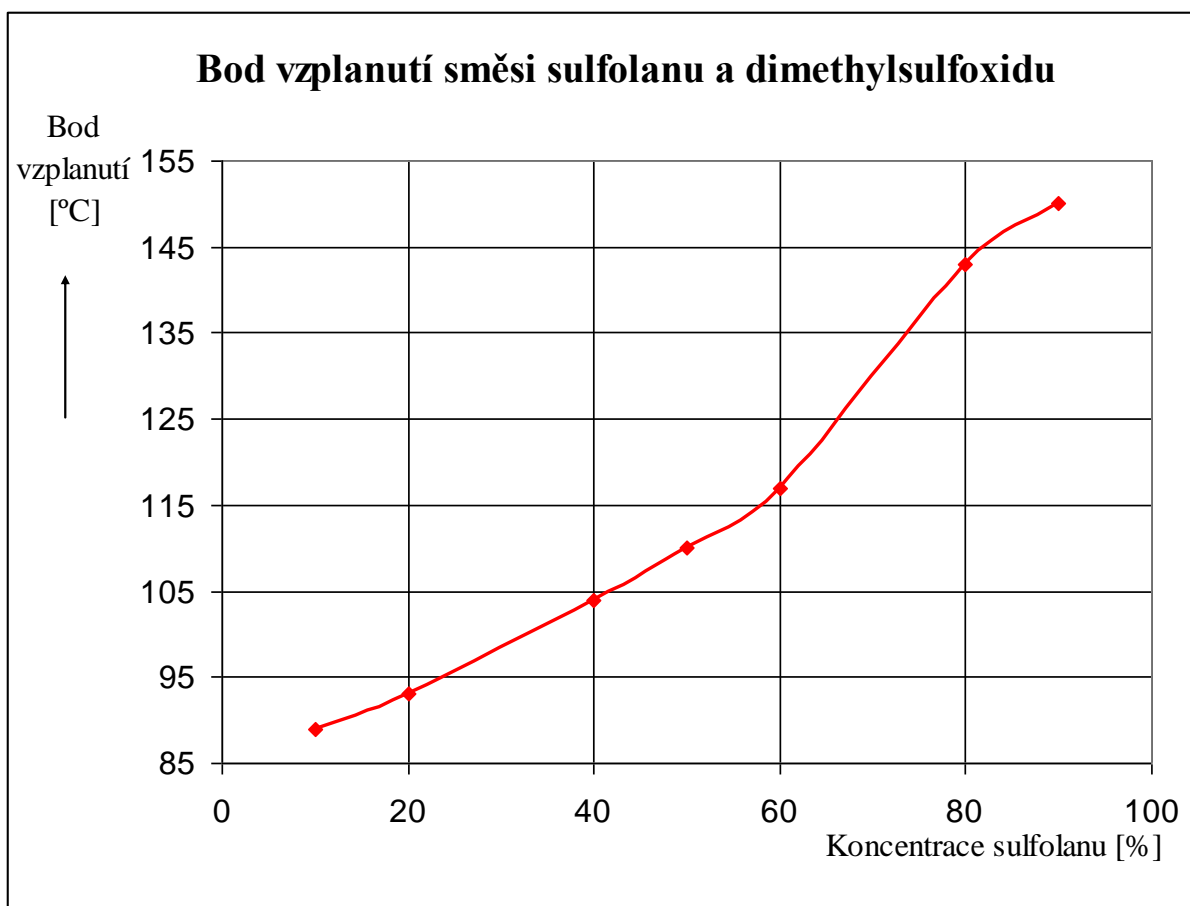




Obr. 16 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu sulfolan/dimethylkarbonátu na koncentraci sulfolanu

Tabulka 20 Bod vzplanutí směsí sulfolanu a dimethylsulfoxid

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]
	+ dimethylsulfoxid
10	89
20	93
40	104
50	110
60	117
80	143
90	150

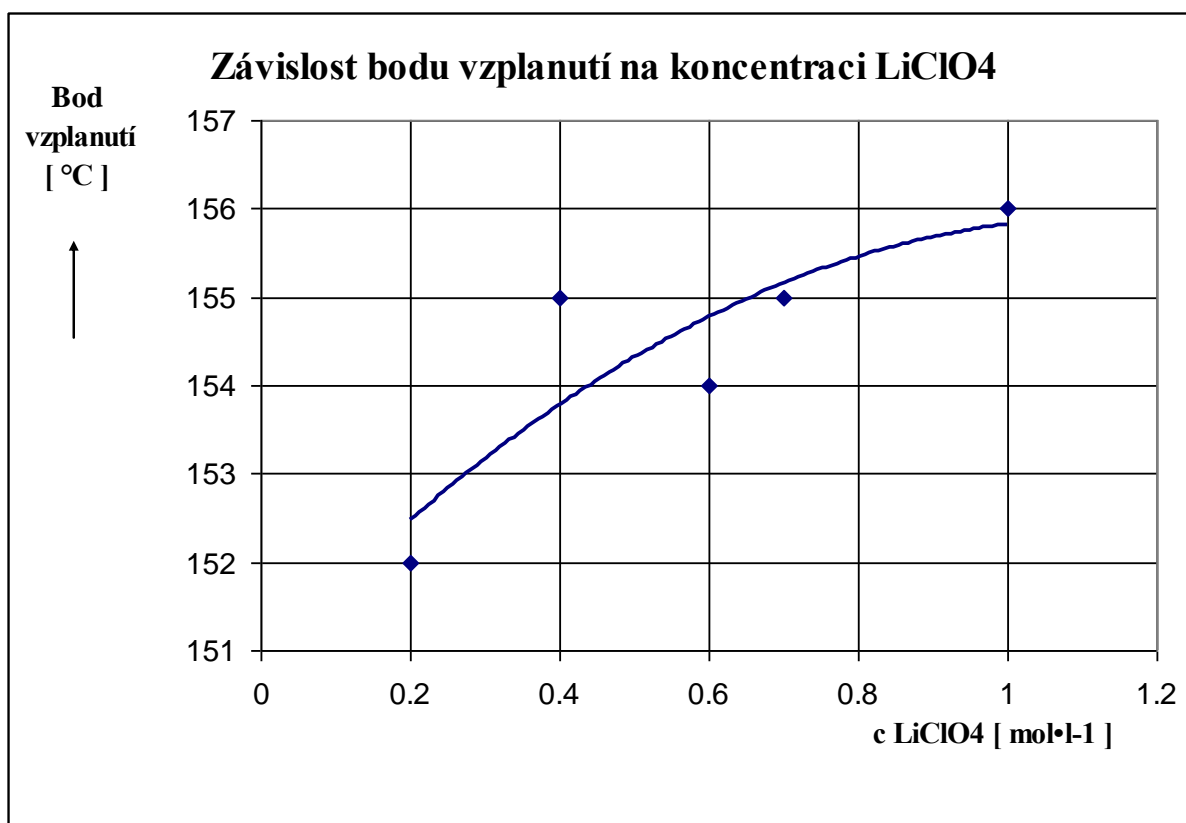


Obr. 17 Závislost bodu vzplanutí elektrolytu sulfolan/dimethylsulfoxidu na koncentraci sulfolanu

Pro zjištění vlivů jednotlivých parametrů (koncentrace sulfolanu, koncentrace rozpuštěné soli) byla změřena závislost bodu vzplanutí na koncentraci soli u jedné sady vzorků. Jednalo se o sulfolan s různou koncentrací soli od 0,2 do  $1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Tabulka 21 Bod vzplanutí v závislosti na koncentraci soli v sulfolanu

c [ $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ]	Bod vzplanutí [°C]
0,2	152
0,4	155
0,6	154
0,7	155
1,0	156



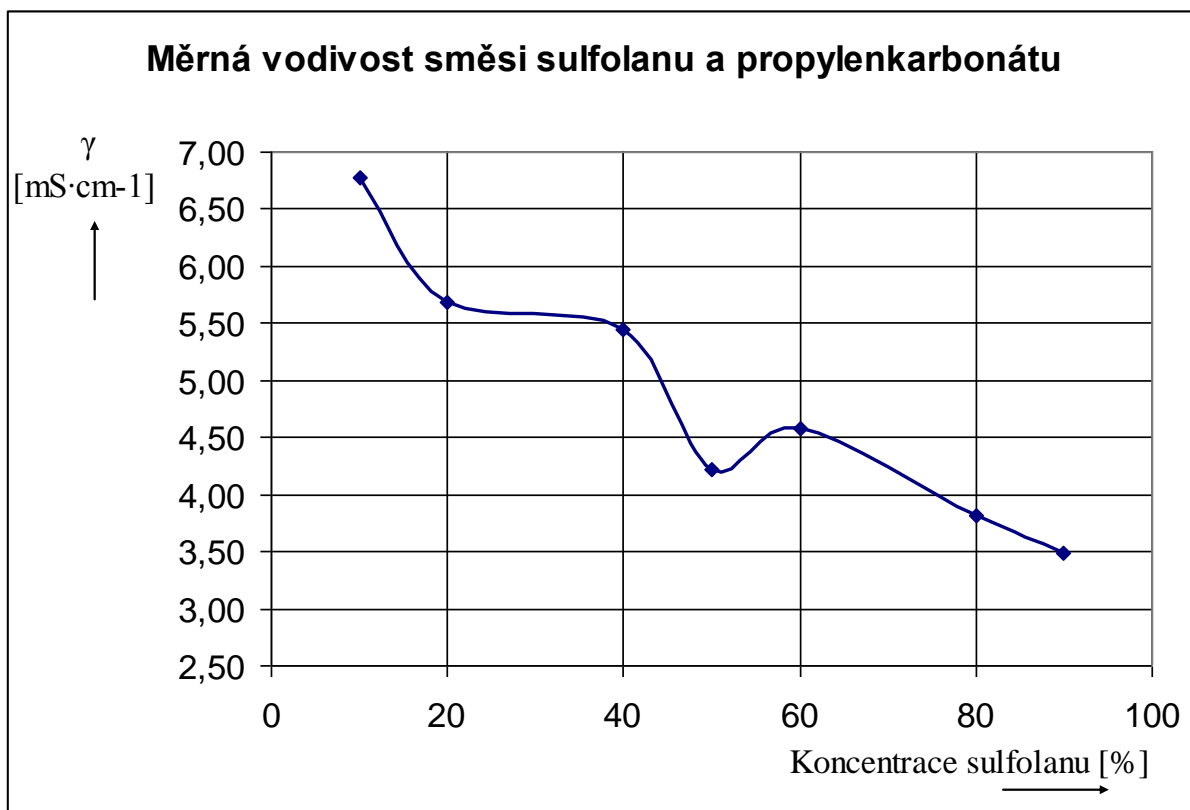
Obr. 18 Závislost bodu vzplanutí na koncentraci LiClO<sub>4</sub> v sulfolanu

## 9.6 Výsledky měření vodivosti

Odpor elektrolytu byl měřen impedanční spektroskopií na Bio-Logicu. Vodivostní cela byla ponořena do vzorku tak aby její elektrody byly zcela v elektrolytu. Každý vzorek byl měřen desetkrát a pro vyhodnocení byl brán poslední průběh. Měření probíhalo při pokojové teplotě. Změřený průběh byl vyhodnocen pomocí programu EC-Lab a odpor byl přepočítán na vodivost. Ze znalosti konstanty vodivostní nádoby byla vodivost přepočítána na měrnou vodivost pro snadnější porovnání výsledku s jinými zdroji, nezávisle na použitém laboratorním vybavení.

Tabulka 22 Vodivosti směsí sulfolanu a propylenkarbonátu

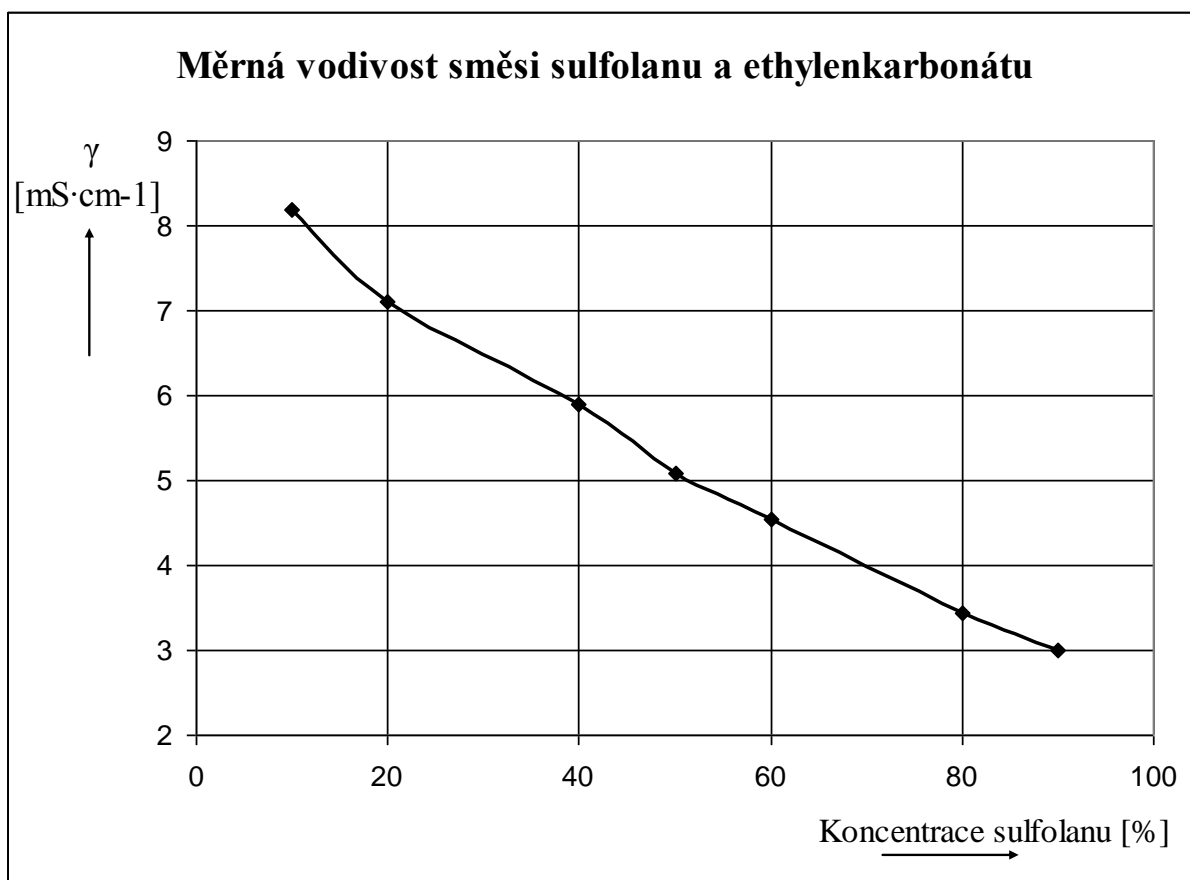
Koncentrace sulfolanu [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
	+ propylenkarbonát
10	6,77
20	5,69
40	5,45
50	4,22
60	4,58
80	3,82
90	3,49



Obr. 19 Závislost měrné vodivosti elektrolytu sulfolan/propylenkarbonát na koncentraci sulfolanu

Tabulka 23 Vodivosti směsí sulfolanu a ethylenkarbonátu

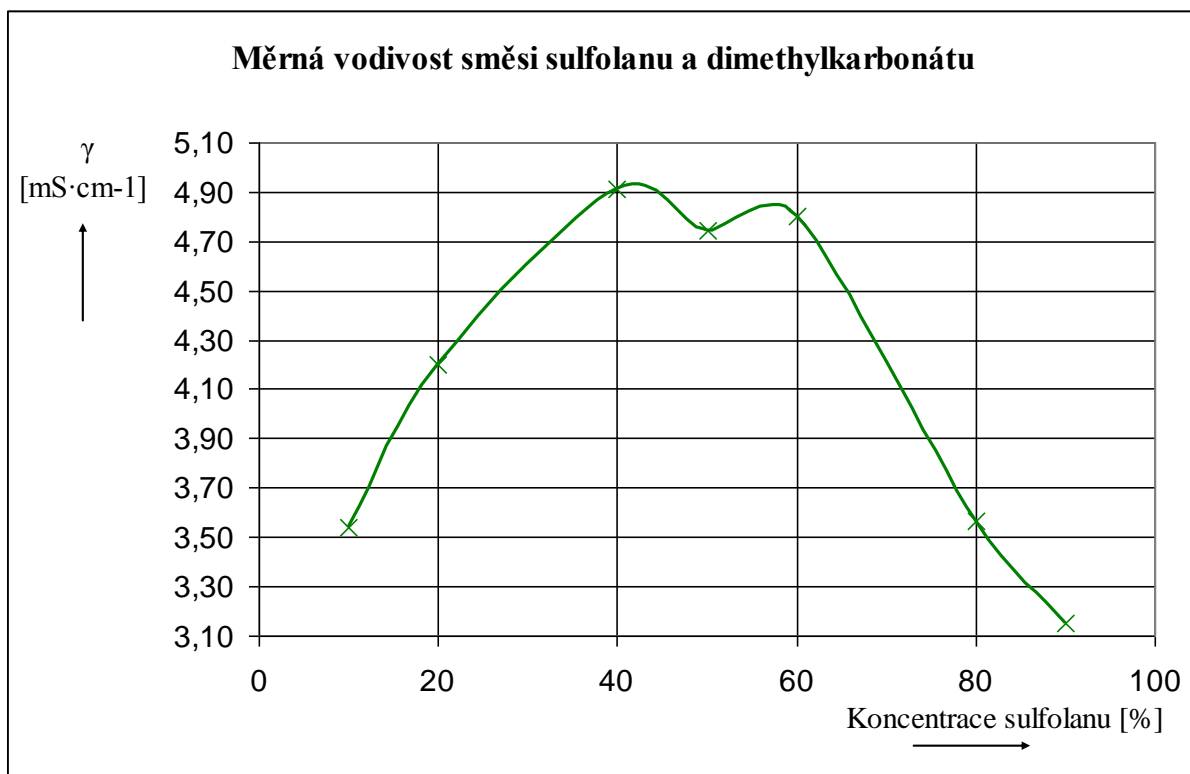
Koncentrace sulfolanu [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
	+ ethylenkarbonát
10	8,19
20	7,10
40	5,89
50	5,07
60	4,54
80	3,44
90	3,01



Obr. 20 Závislost měrné vodivosti elektrolytu sulfolan/ethylenkarbonát na koncentraci sulfolanu

Tabulka 24 Vodivosti směsí sulfolanu a dimethylkarbonátu

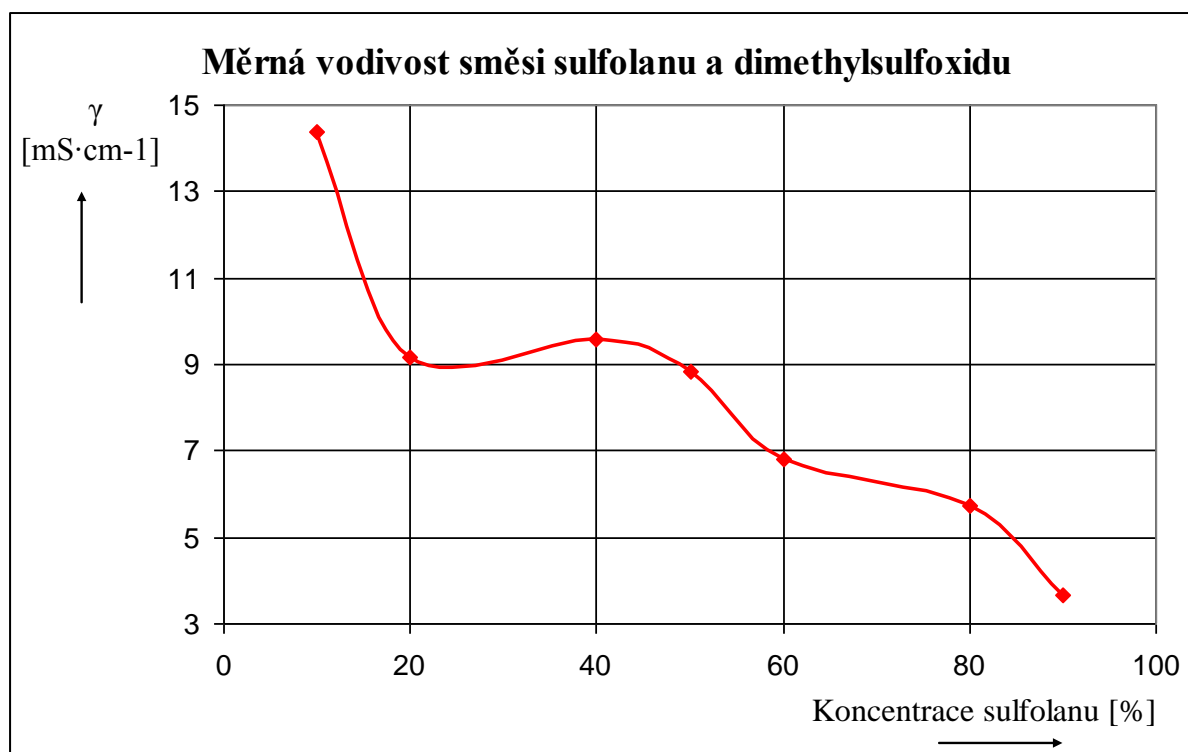
Koncentrace sulfolanu [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
	+ dimethylkarbonát
10	3,54
20	4,20
40	4,91
50	4,74
60	4,80
80	3,56
90	3,15



Obr. 21 Závislost měrné vodivosti elektrolytu sulfolan/dimethylkarbonátu na koncentraci sulfolanu

Tabulka 25 Vodivosti směsí sulfolanu a dimethylsulfoxidu

Koncentrace sulfolanu [%]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
	+ dimethylsulfoxid
10	14,38
20	9,18
40	9,58
50	8,86
60	6,82
80	5,72
90	3,66



Obr. 22 Závislost měrné vodivosti elektrolytu sulfolan/dimethylsulfoxid na koncentraci sulfolanu

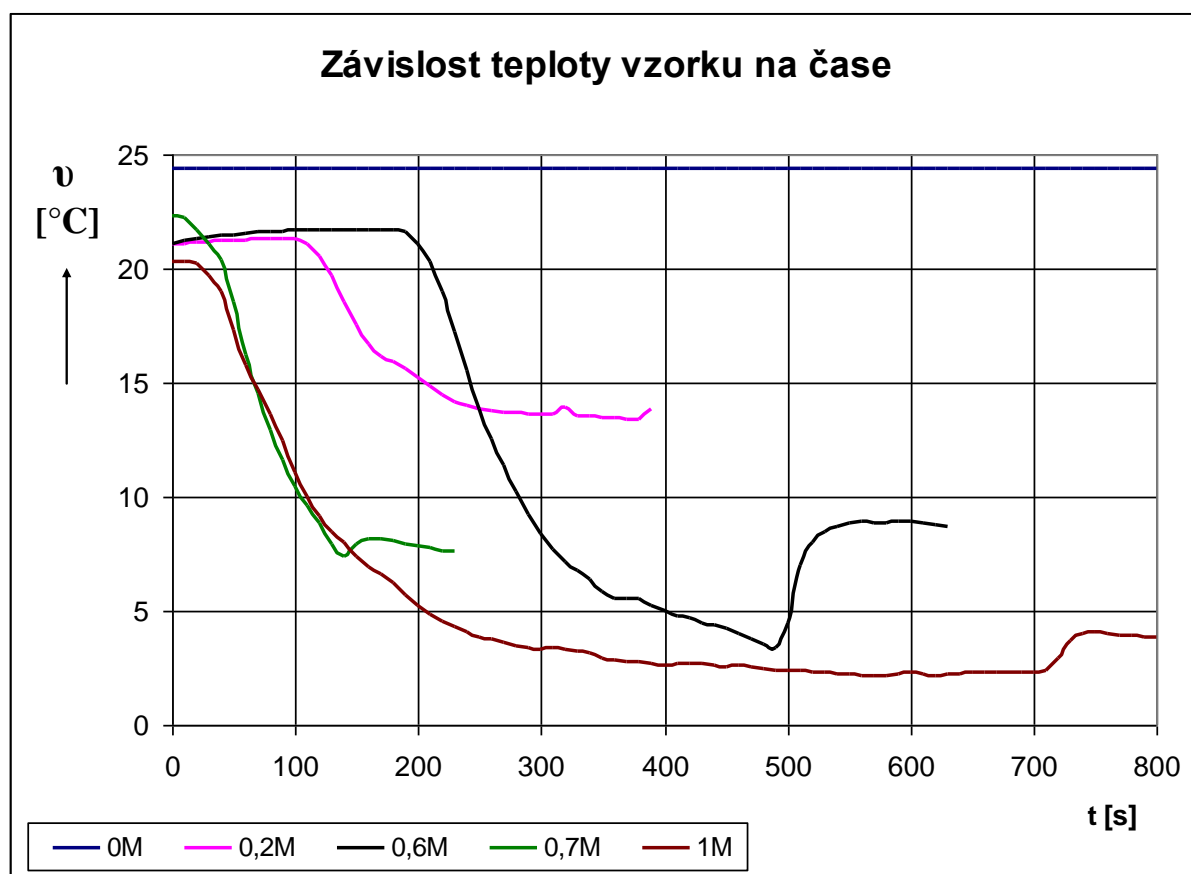
## 9.7 Výsledky měření bodu tuhnutí

První měření, pro ověření poklesu bodu tuhnutí přidáním soli, byly změřeny vzorky sulfolanu a soli  $\text{LiClO}_4$  o různých koncentracích ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ). První měření bylo provedeno ručně, tedy vzorek byl vložen do lázně vody a ledové tříště a ručně mechanicky protřepáván. Z důvodu velkého poklesu teploty tuhnutí nebylo možno použít Beckmanův teploměr (měří změnu teploty v rozsahu jen 5 °C). Proto byl do vzorku ponořen termočlánek a teplota byla měřena přímo. Nejprve docházelo k ochlazení až na minimální hodnotu. Vzorek byl vizuálně kontrolován, zda dochází k tuhnutí. Poté co došlo k nárůstu teploty a její ustálení alespoň na půl minuty, byla hodnota brána jako bod tuhnutí.

Druhé měření probíhalo stejně ale s využitím počítače a laboratorního prostředku, který automaticky měřil a zaznamenával teplotu v deseti vteřinových intervalech. Míchání vzorku bylo zajištěno skleněnou tyčinkou. Na obrázku 24 je vidět pokles teploty tuhnutí sulfolanu na koncentraci soli.  $\Delta T_i$  je pokles bodu tuhnutí oproti čistému sulfolanu.

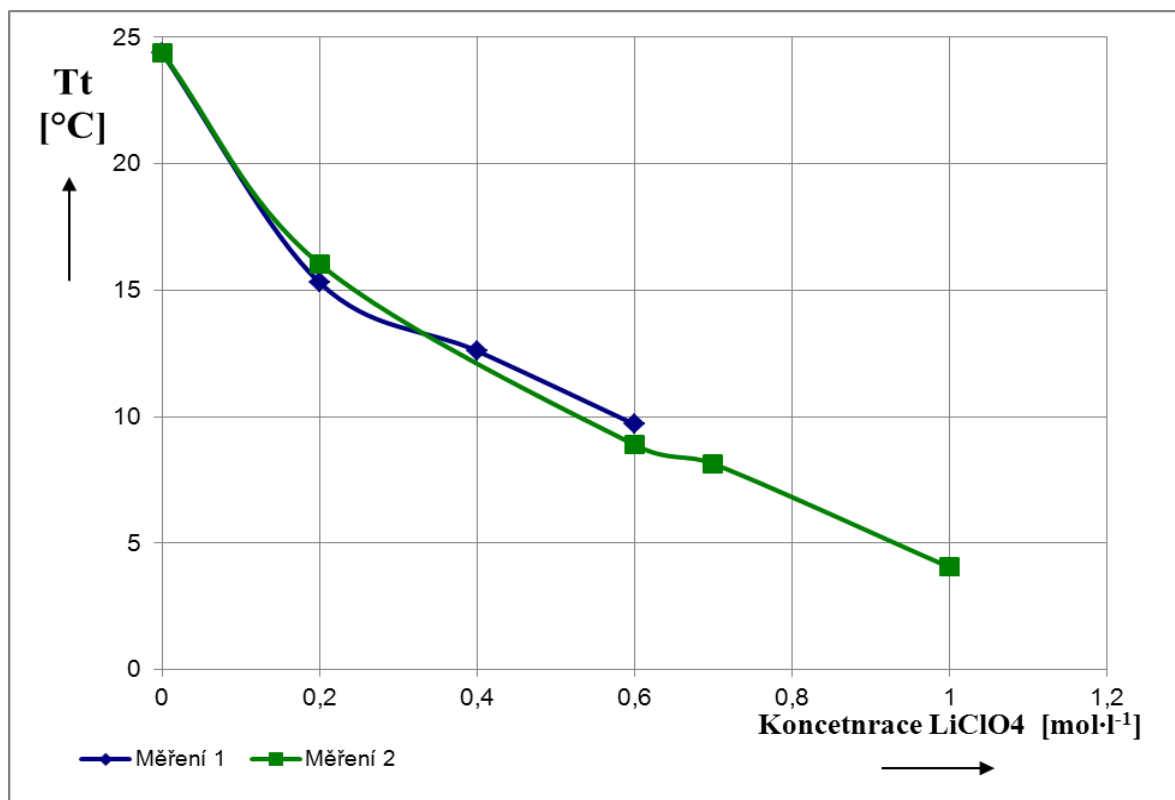
Tabulka 26: Změna bodu tuhnutí sulfolanu

Koncentrace [ mol·l <sup>-1</sup> ]	Měření 1(ručně)		Měření 2 (pomocí PC)	
	T <sub>t</sub> [ °C ]	ΔT <sub>t</sub> [ °C ]	T <sub>t</sub> [ °C ]	ΔT <sub>t</sub> [ °C ]
0,00	24,38	0,00	24,38	0,00
0,20	15,30	9,08	16,04	8,34
0,40	12,60	11,78	-	-
0,60	9,70	14,68	8,89	15,49
0,70	-	-	8,14	16,24
1,00	-	-	4,05	20,33



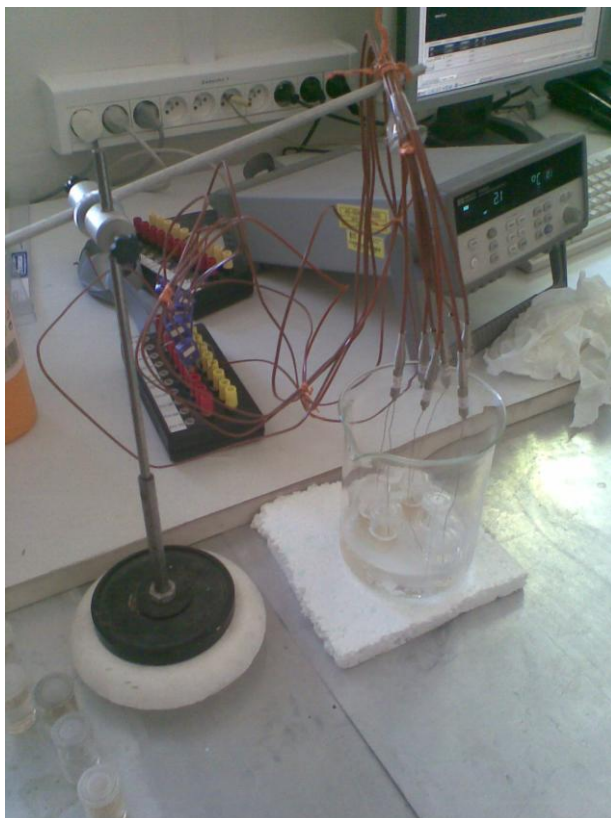
Obr. 23 Kryoskopické křivky pro sulfolan při různých koncentracích soli





Obr. 24 Závislost bodu tuhnutí na koncentraci soli LiClO<sub>4</sub>

Měření bodu tuhnutí pouhých směsí rozpouštědel probíhalo na měřicí stanici HP 34970A kdy celá sada (5 vzorků) byla měřena současně. Do každého vzorku byl ponořen termočlánek typu E a lahvičky se vzorky byly vloženy do kádinky, kde byly ze tří čtvrtin zalaty technickým líhem. Láh jako chladicí medium byl chlazen tekutým dusíkem tak aby jeho teplota byla nižší než nejnižší teplota tuhnutí použitého rozpouštědla. Tekutý dusík byl dávkován přímo do líhu. Toto uspořádání, viz obrázek 25, bylo použito jen pro směsi, kdy jednotlivá rozpouštědla měla bod tuhnutí v blízkosti 0°C.



Obr. 25 Uspořádání pokusu pro měření budu tuhnutí

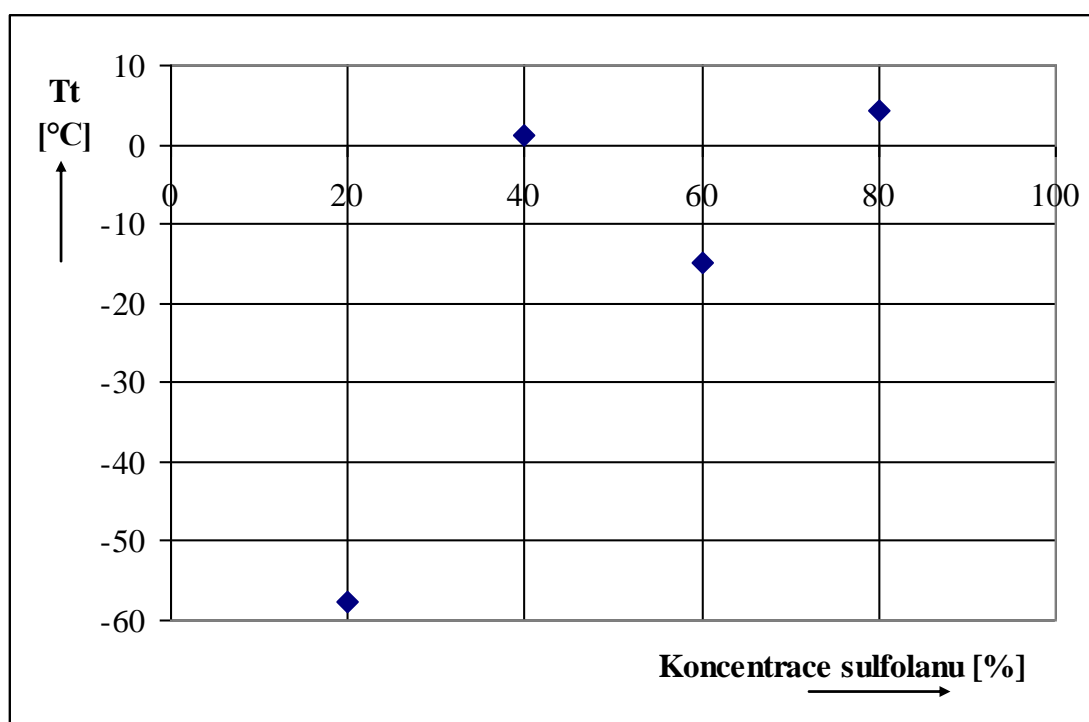
Pokus při měření směsí s použitím propylenkarbonátu měl uspořádání dle obrázku 26. Pro ochlazení na nižší teploty (až  $-60^{\circ}\text{C}$ ) byl tekutý dusík lit do kovové trubky ponořené v líhu. Lahvičky se vzorky byly rozmístěny kolem této trubky. Soustava byla v polystyrénové nádobě, aby bylo minimalizováno ohřívání soustavy okolím prostředím.



Obr. 26 Uspořádání pracoviště pro měření směsí s propylenkarbonátem

Tabulka 27 Body tuhnutí směsi sulfolan/propylenkarbonát

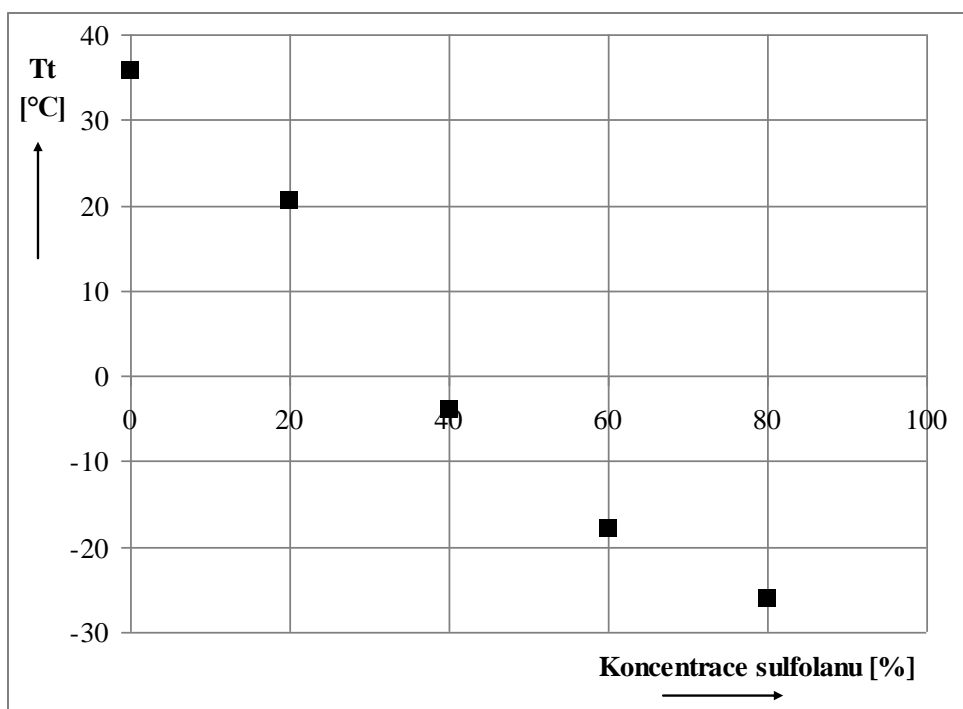
Koncentrace sulfolanu [%]	T <sub>t</sub> [°C]
	+propylenkarbonát
0	-
20	-57,78
40	1,28
60	-14,79
80	4,19



Obr. 27 Graf závislosti bodu tuhnutí směsi sulfolanu a propylenkarbonátu

Tabulka 28 Body tuhnutí směsi sulfolan/ethylenkarbonát

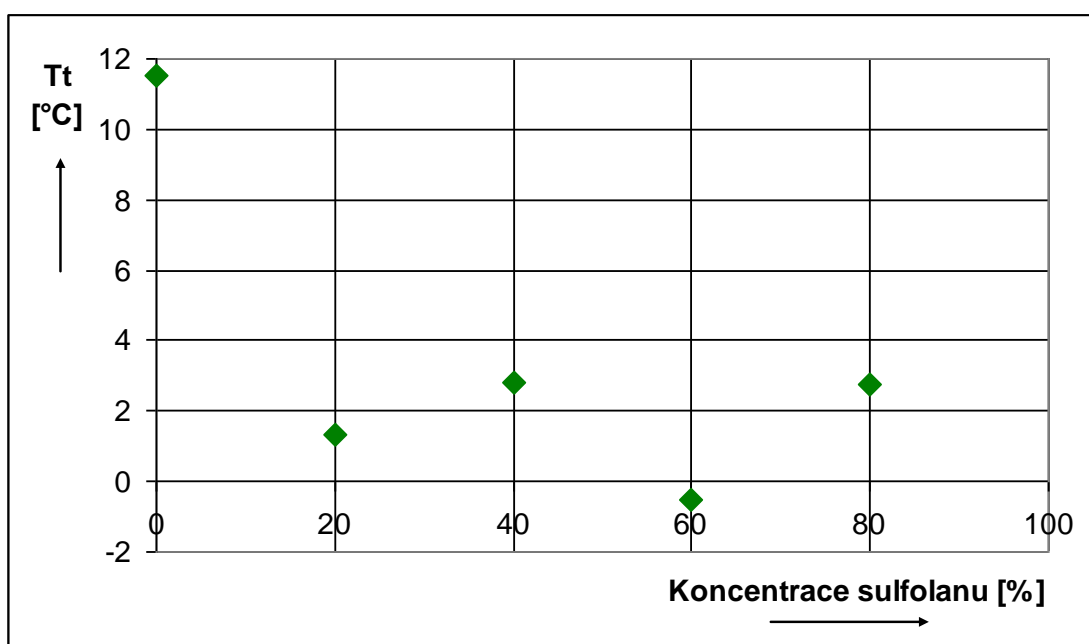
Koncentrace sulfolanu [%]	T <sub>t</sub> [°C]
	+ethylenkarbonát
0	35,96
20	20,60
40	-4,00
60	-17,87
80	-26,10



Obr. 28 Graf závislosti bodu tuhnutí směsí sulfolanu a ethylenkarbonátu

Tabulka 29 Body tuhnutí směsí sulfolan/dimethylkarbonát

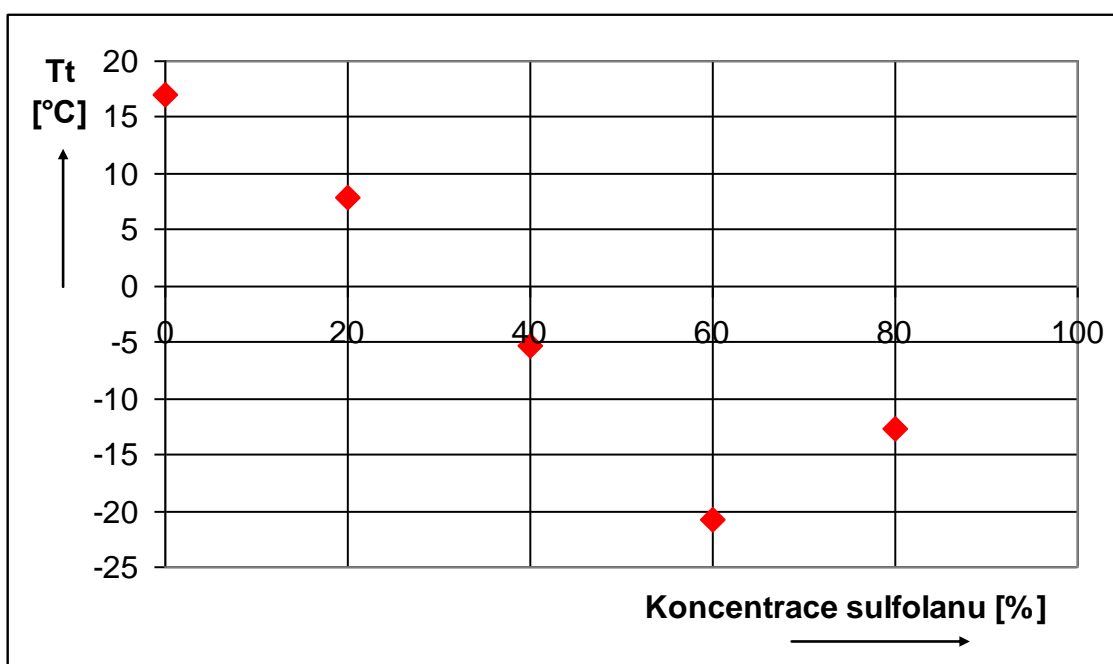
Koncentrace sulfolanu [%]	T <sub>t</sub> [°C]
	+dimethylkarbonát
0	11,55
20	1,33
40	2,83
60	-0,52
80	2,76



Obr. 29 Graf závislosti bodu tuhnutí směsí sulfolanu a dimethylkarbonátu

Tabulka 30 Body tuhnutí směsí sulfolan/dimethylsulfoxid

Koncentrace sulfolanu [%]	T <sub>t</sub> [°C]
	+dimethylsulfoxid
0	16,98
20	7,80
40	-5,27
60	-20,81
80	-12,74



Obr. 30 Graf závislosti bodu tuhnutí směsí sulfolanu a dimethylsulfoxidu

## 9.8 Shrnutí

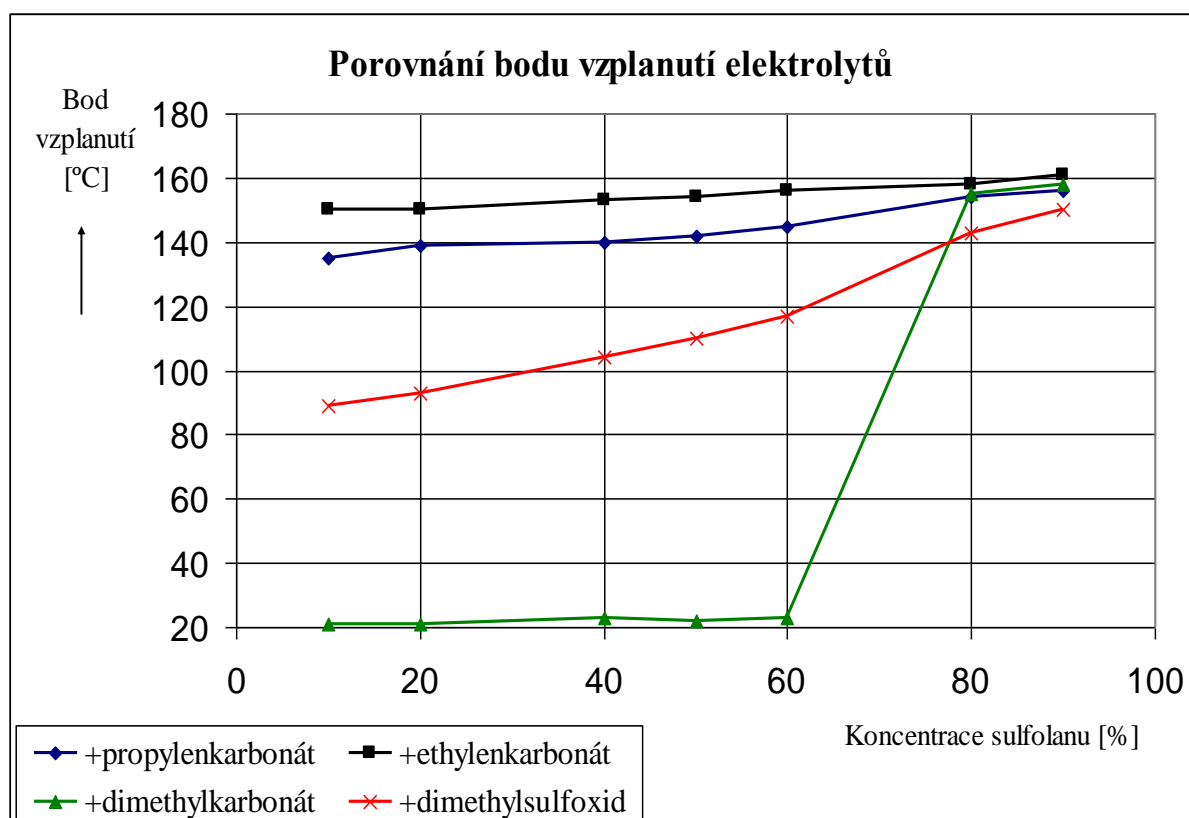
### 9.8.1 Vliv rozpouštědel na bezpečnost elektrolytu

V tabulce 31 jsou již zpracované body vzplanutí jednotlivých směsí, jedná se o vyhodnocené výsledky opakovaných měření. Hodnoty jednotlivých měření jsou z důvodu rozsáhlosti uvedeny v příloze 12.1. Z vybraných rozpouštědel, pro použití v elektrolytech akumulátorů, dosahuje nejlepších výsledků směs sulfolanu a ethylenkarbonátu. Tato směs má nejvyšší bod vzplanutí ze změřených vzorků. Nejvýraznější vliv jednotlivých rozpouštědel na celkové vlastnosti elektrolytu je patrný na směsi sulfolan a dimethylkarbonát kdy do koncentrace 80% sulfolanu převládal dimethylkarbonát s bodem vzplanutí dle tabulek 17°C. Mezi koncentracemi 60 - 80% došlo ke skokové změně vlastností směsi. Na obrázku 31 je patrné že nejvhodnější směs pro zvýšení bezpečnosti je sulfolan – ethylenkarbonát. Naopak

nejméně vhodná je směs sulfolan – dimethylkarbonát při většinovém podílu dimethylkarbonátu.

Tabulka 31 Porovnání bodu vzplanutí jednotlivých elektrolytů

Koncentrace sulfolanu [%]	Bod vzplanutí [°C]			
	+propylenkarbonát	+ethylenkarbonát	+dimethylkarbonát	+dimethylsulfoxid
10	135	150	21	89
20	139	150	21	93
40	140	153	23	104
50	142	154	22	110
60	145	156	23	117
80	154	158	155	143
90	156	161	158	150



Obr. 31 Graf závislosti bodu vzplanutí jednotlivých elektrolytů

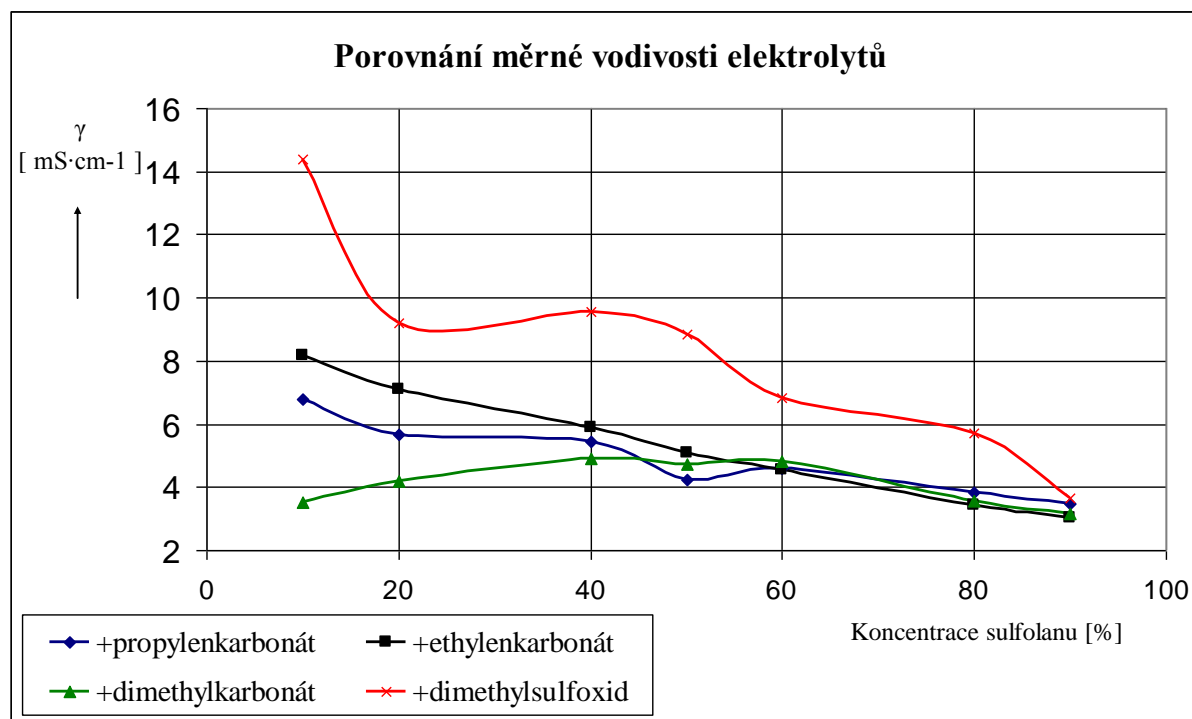
## 9.8.2 Vliv rozpouštědel na měrnou vodivost elektrolytu

Z elektrických vlastností byla měřena elektrická vodivost respektive měrná vodivost elektrolytů v závislosti na použitých rozpouštědlech. Z proměřených směsí dosahovalo největší měrné vodivosti směs sulfolanu a dimethylsulfoxidu (obrázek 32). Z průběhu měrné

vodivosti na koncentraci sulfolanu je vidět že měrná vodivost klesala s rostoucí koncentrací sulfolanu. Výjimkou byla směs sulfolan – dimethylkarbonát, která měla obloukovitý charakter (lépe viditelné na obrázku 20). Dimethylkarbonát má z hlediska vhodnosti použití pro elektrolyty horší vlastnosti než sulfolan (parametry viz kapitola 5). Jeho výhoda ale je že má nižší viskozitu než sulfolan, což může způsobovat nárůst vodivosti při převažujícím podílu dimethylkarbonátu.

Tabulka 32 Porovnání měrné vodivosti jednotlivých elektrolytů

Koncentrace sulfolanu [%]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]			
	+propylenkarbonát	+ethylenkarbonát	+dimethylkarbonát	+dimethylsulfoxid
10	6,77	8,19	3,54	14,38
20	5,69	7,10	4,20	9,18
40	5,45	5,89	4,91	9,58
50	4,22	5,07	4,74	8,86
60	4,58	4,54	4,80	6,82
80	3,82	3,44	3,56	5,72
90	3,49	3,01	3,15	3,66



Obr. 32 Graf závislosti měrných vodivostí jednotlivých elektrolytů

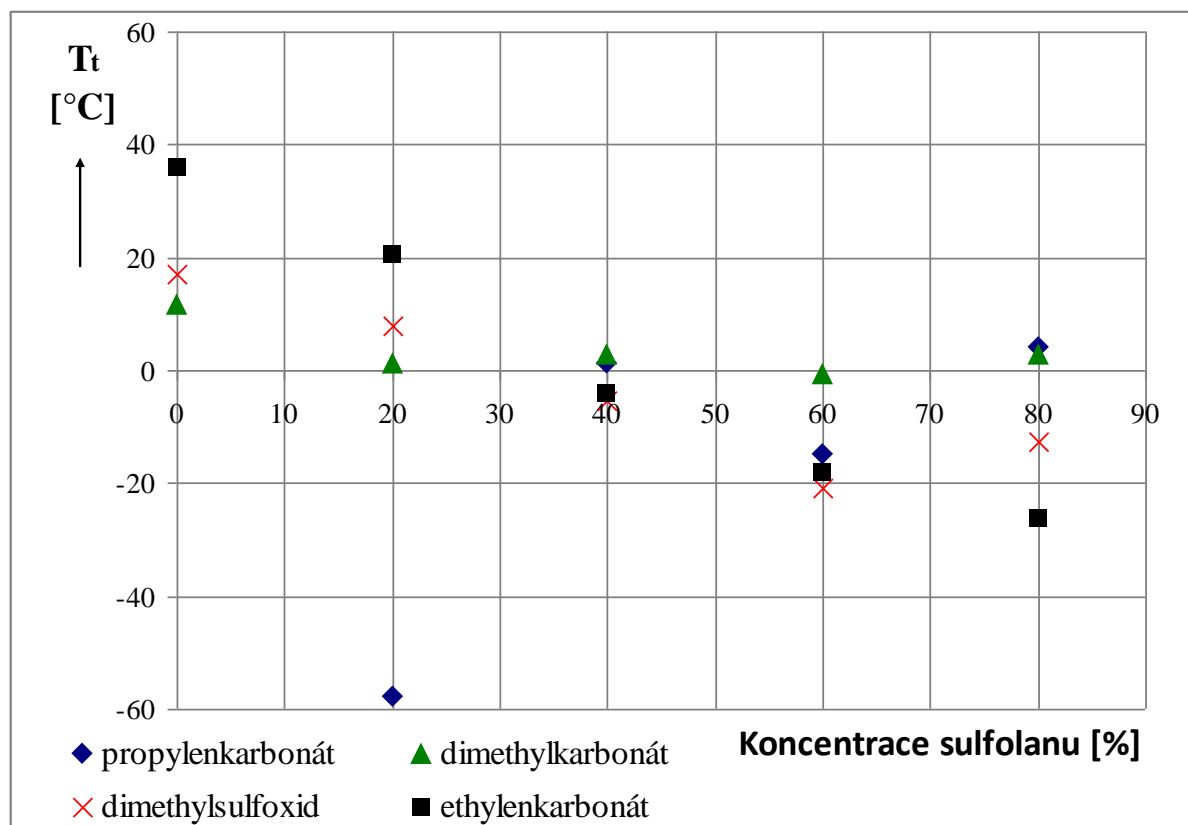
### 9.8.3 Vliv rozpouštědel na bod tuhnutí

V tabulce 33 jsou již stanovené teploty tuhnutí směsí rozpouštědel. Jednotlivé výsledky opakovaných měření viz příloha 12.3. Bod tuhnutí samotného propylenkarbonátu

nebylo možno změřit. Na křivce tuhnutí nedošlo k typickému obloučku a vzhledem k uspořádání pokusu nebylo možno vizuálně zkontrolovat, zda skutečně došlo ke ztuhnutí nebo nikoliv. U měření bodu tuhnutí směsí sulfolan – ethylenkarbonát bylo třeba vzorky 0% sulfolanu a 20% sulfolanu před vlastním měření zahřát aby se roztavily. Jejich bod tuhnutí přesahoval pokojovou teplotu. Průběhy směsí, kdy doplňkové rozpouštědlo mělo bod tuhnutí vyšší než sulfolan, případně nižší ale vyšší jak 0°C mají klesající charakter. Průběh s propylenkarbonátem, který jediný má bod tuhnutí nižší jak 0°C sulfolan má rostoucí charakter. Z obrázku 33 je vidět že při koncentraci do 50% sulfolanu je výhodnější použít jako druhé rozpouštědlo buď dimethylkarbonát nebo dimethylsulfoxid. Při koncentraci nad 50% sulfolanu je vhodnější použít ethylenkarbonát případně dimethylsulfoxid.

Tabulka 33 Teploty bodu tuhnutí směsí rozpouštědel

Koncentrace sulfolanu [%]	$T_t$ [°C]			
	+propylenkarbonát	+ethylenkarbonát	+dimethylkarbonát	+dimethylsulfoxid
0	-	35,96	11,55	16,98
20	-57,78	20,60	1,33	7,8
40	1,28	-4,00	2,83	-5,27
60	-14,79	-17,87	-0,52	-20,81
80	4,19	-26,10	2,76	-12,74



Obr. 33 Graf závislosti bodů tuhnutí směsí rozpouštědel



## 10 Závěr

Zadáním práce bylo vybrat vhodné systémy pro zvýšení bezpečnosti lithno – iontových akumulátorů a stanovit nejvhodnější složení elektrolytu pro použití v těchto akumulátorech. Z předchozího výzkumu víme, že sulfolan jako rozpouštědlo s vysokým bodem vzplanutí, zvyšuje bezpečnost akumulátorů. V práci bylo vybráno druhé rozpouštědlo, přidávané k sulfolanu, pro stanovení jeho vlivu na měřené parametry. Vybraná rozpouštědla byla propylenkarbonát pro jeho nízký bod tuhnutí a relativní permitivitu vyšší než sulfolan. Ethylenkarbonát pro jeho vysoký bod tuhnutí (předpoklad dalšího zvýšení bezpečnosti) a relativní permitivitě téměř dvojnásobné oproti sulfolanu. Dimethylkarbonát, který z hlediska bezpečnosti ani elektrických vlastností příliš nevyhovuje (bod vzplanutí 17 °C,  $\epsilon_r=3,17$ ), má však oproti ostatním rozpouštědlům nízkou viskozitu, což by mohlo přispět k lepší vodivosti. Dimethylsulfoxid pro vysokou relativní permitivitu. Na jednotlivých systémech byl měřen bod vzplanutí, měrná vodivost a bod tuhnutí.

Bod vzplanutí při všech kombinacích sulfolan plus druhé rozpouštědlo rostl. Nejvyšších hodnot dosahoval při směsi sulfolan – ethylenkarbonát, kdy se zvyšoval od 150°C do 161°C s rostoucí koncentrací sulfolanu (obr. 31). Nejméně vhodná byla směs sulfolan – dimethylkarbonát, který při většinovém podílu dimethylkarbonátu měl bod vzplanutí pod pokojovou teplotou a už za běžných podmínek trvale hořel, a to až do koncentrace 80% sulfolanu kdy bod vzplanutí skokově vzrostl. Byla proměřena také závislost bodu vzplanutí na koncentraci soli v elektrolytu. Z grafu (obr. 18) je vidět, že bod vzplanutí vzrostl z 152°C při koncentraci 0,2 mol·l<sup>-1</sup> na 156°C při 1 mol·l<sup>-1</sup>.

Měrná vodivost byla měřena na všech vzorcích obsahující sůl. Koncentrace soli 1 mol·l<sup>-1</sup> byla pro všechny vzorky stejná. U všech směsí měrná vodivost klesala s rostoucí koncentrací sulfolanu, jen při použití směsi sulfolan - dimethylkarbonát docházelo k nárůstu (do poměru rozpouštědel 1:1) měrné vodivosti a pak opět k poklesu. Nárůst v oblasti s vyšší koncentrací dimethylkarbonátu může být způsoben jeho nízkou viskozitou. Nejvyšších měrných vodivostí bylo dosaženo při použití směsi sulfolan – dimethylsulfoxid, kdy měrná vodivost byla vyšší v celém rozsahu koncentrací sulfolanu než při použití jiného rozpouštědla. Při nízké koncentraci sulfolanu byla téměř dvojnásobná oproti druhé nejvhodnější kombinaci. Ethylenkarbonát měl větší vodivost než propylenkarbonát, pokud jeho podíl k sulfolanu byl větší než 50%. Pokud měl větší podíl sulfolan, bylo vyšší vodivosti dosaženo s propylenkarbonátem.

Bod tuhnutí byl nejdříve měřen na elektrolytu pouze se sulfolanem o různé koncentraci soli, abychom ověřili pokles bodu tuhnutí s rostoucí koncentrací rozpuštěné netěkavé látky. Na obr. 24 je vidět, že bod tuhnutí klesal z původních 24°C pro čistý sulfolan na 4°C při koncentraci soli 1 mol·l<sup>-1</sup>. Z průběhu lze odvodit že sulfolan má vysokou

kryoskopickou konstantu, která nám pro naše účely vyhovuje. Bod tuhnutí čistého sulfolanu neodpovídal tabulkové hodnotě, protože během manipulace mohlo dojít k pohlcení vzdušné vlhkosti, případně jiných částic a také výrobce nezaručuje 100% čistotu. Pro definování jednotlivých vlivů na bod tuhnutí směsi rozpouštědel byly dále měřeny pouze směsi rozpouštědel bez přidání soli. Z naměřených bodů tuhnutí je zřejmé, že bod tuhnutí klesal s rostoucí koncentrací sulfolanu u všech směsí kromě sulfolan – propylenkarbonát. Při poměru 60% sulfolan 40% druhé rozpouštědlo, byl bod tuhnutí nižší než při poměru 80% sulfolan a 20% druhé rozpouštědlo i přes celkovou klesající tendenci. Při poměru rozpouštědel, kdy druhé rozpouštědlo je v přebytku oproti sulfolanu, by byla nejvhodnější kombinace pro snížení bodu tuhnutí sulfolan – propylenkarbonát nebo sulfolan – dimethylkarbonát. Naopak při poměru, kdy převládá sulfolan, je vhodnější kombinace sulfolan – ethylenkarbonát nebo sulfolan – dimethylsulfoxid.

Pro výběr nejvhodnějšího složení elektrolytu je třeba volit kompromis mezi požadavky na bezpečnost, rozsah použitelnosti a elektrickými vlastnostmi. Z hlediska bezpečnosti by bylo vhodné použít co největší podíl sulfolanu, ten však způsobuje snížení měrné vodivosti. Z hlediska rozsahu pracovních teplot je proto nejvhodnější poměr 60% sulfolanu plus druhé rozpouštědlo. Při tomto poměru je měrná vodivost téměř stejná pro všechny kombinace kromě dimethylsulfoxidu, který však má nižší bezpečnost, proto budeme druhé rozpouštědlo volit podle bodu vzplanutí a bodu tuhnutí. Nejvyšší bod vzplanutí pro tento poměr rozpouštědel má ethylenkarbonát, také má druhý nejnižší bod tuhnutí  $-17,8^{\circ}\text{C}$ . Pokud budeme vybírat elektrolyt za účelem zvýšení bezpečnosti, tak nejvhodnější kombinací je 60% sulfolan a 40% ethylekarbonát. Pokud náš primární cíl bude co největší vodivost, tak budeme volit směs 60% sulfolan 40% dimethylsulfoxid, která má navíc nejnižší bod tuhnutí z měřených kombinací rozpouštědel.

Do budoucna bude třeba změřit na vybraných směsích (60% sulfolan a 40% ethylekarbonát nebo 60% sulfolan 40% dimethylsulfoxid) vliv přidání soli na další snížení bodu tuhnutí. Závislost viskozity na teplotě elektrolytu hlavně při teplotách pod bodem mrazu, vodivosti v celém rozsahu pracovních teplot a měrnou vodivost při použití častěji využívané soli  $\text{LiPF}_6$ .

## 11 Literatura

- [ 1 ] Kozumplík, J. Sladeček, J. *Napájecí zdroje v telekomunikacích*. Nakladatelství doprava spojů, 1989. 324 stran.
- [ 2 ] Barek, J. Opekar, F. Štulík, K. *Elektroanalytická chemie*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 2005. 190 stran. Karolinum 382-130-05
- [ 3 ] Marcus, Y. *The properties of solvents*. John Wiley & Sons Ltd, 1998. 399 stran.
- [ 4 ] Chemicaland21. [online]  
URL:<<http://www.chemicaland21.com/industrialchem/solalc/SULFOLANE.htm>>  
[cit. 2011-1-4].
- [ 5 ] Alibaba.com. [online]  
URL:<[http://www.alibaba.com/product-gs/249339933/Propylene\\_Carbonate.html](http://www.alibaba.com/product-gs/249339933/Propylene_Carbonate.html)>[cit. 2011-10-4].
- [ 6 ] Chemicaland21. [online]  
URL:<<http://chemicaland21.com/industrialchem/solalc/ETHYLENE%20CARBONATE.htm>>  
[cit. 2011-17-4]
- [ 7 ] Wikipedie. [online]  
URL:<<http://de.wikipedia.org/wiki/Dimethylsulfoxid>>[cit. 2011-17-4]
- [ 8 ] Accounts of Chemical Reserch. [online]  
Tundo, P. Selva, M. *The Chemistry of Dimethyl Carbonate*. Vol. 35 No. 9, 2002  
strana 706 -716  
URL:< <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ar010076f>>[cit. 2011-18-4]
- [ 9 ] eHow. [online]  
URL:< [http://www.ehow.com/info\\_8365847\\_uses-dimethyl-carbonate.html](http://www.ehow.com/info_8365847_uses-dimethyl-carbonate.html)>  
[cit. 2011-18-4]
- [ 10 ] Brdička, R. *Úvod do fyzikální chemie*. Praha 1963. 315 stran
- [ 11 ] Vacík, J. *Fyzikální chemie*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1986. 297 stran

- [ 12 ] Zuzková, I. a kolektiv, *Praktikum z fyzikální chemie* – Univerzita Karlova Přírodovědecká fakulta Praha 2009, 27 stran
- [ 13 ] ČSN EN ISO 2592 *Stanovení bodu vzplanutí a bodu hoření – Metoda otevřeného kelímku podle Clevelanda*. Praha: Český normalizační institut, 2004. 20 stran
- [ 14 ] Flashpoint. [online]  
URL:<[http://www.petrolab.com/upload/956\\_flashpoint-e.pdf](http://www.petrolab.com/upload/956_flashpoint-e.pdf)>[cit. 2009-04-12 ].
- [ 15 ] MÁČA, J. *Hořlavost aprotických elektrolytů pro lithiové systémy*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2009. 52 s.  
Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Marie Sedlářiková, CSc.

## 12 Seznam příloh

Příloha 12.1 Tabulky výsledků pro měření bodu vzplanutí

Příloha 12.2 Tabulky výsledků pro měření měrné vodivosti

Příloha 12.3 Tabulky výsledků pro měření bodu tuhnutí směsí rozpouštědel

### ***Příloha 12.1 Tabulky výsledků pro měření bodu vzplanutí***

Tabulka 34 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 20%sulfolan / 80%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	135	nic	136	nic	137	nic	138	nic	139	vz	140	vz
2	137	nic	138	vz	139	vz	-	-	-	-	-	-

Tabulka 35 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 40%sulfolan / 60%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	138	nic	140	vz	141	vz	142	hoří	143	hoří	144	hoří
2	138	nic	139	nic	140	vz	141	vz	142	hoří	-	-
3	137	nic	138	nic	139	vz	140	vz	141	vz	-	-
4	138	nic	139	nic	140	vz	141	hoří	142	hoří	-	-
5	137	nic	138	nic	139	vz	140	vz	141	vz	-	-

Tabulka 36 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 50%sulfolan / 50%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	140	nic	141	nic	142	vz	143	hoří	144	vz	145	vz
2	140	nic	141	nic	142	nic	143	vz	144	vz	-	-

Tabulka 37 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 60%sulfolan / 40%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	144	nic	145	nic	147	vz	148	vz	149	vz	150	vz
2	144	nic	145	vz	146	vz	147	vz	148	vz	-	-
3	143	nic	144	nic	145	vz	146	vz	147	vz	148	hoří
4	143	nic	144	nic	145	vz	146	vz	148	vz	-	-
5	143	nic	144	nic	145	vz	146	vz	147	hoří	-	-

Tabulka 38 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 80%sulfolan / 20%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	146	nic	148	nic	150	nic	152	nic	154	nic	156	vz
2	153	nic	154	vz	155	vz	-	-	-	-	-	-

Tabulka 39 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 90%sulfolan / 10%propylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	150	nic	155	nic	157	vz	160	hoří	-	-
2	155	nic	156	vz	157	vz	158	vz	159	vz
3	154	nic	155	nic	156	nic	157	vz	158	vz
4	155	nic	156	vz	157	vz	158	vz	159	hoří
5	154	nic	155	nic	156	vz	157	vz	158	hoří

Tabulka 40 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 10%sulfolan / 90%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	145	nic	148	nic	150	nic	151	vz	153	vz	155	vz
2	149	nic	150	vz	151	vz	152	vz	153	vz	-	-
3	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz	152	vz	-	-
4	148	nic	149	vz	150	vz	151	vz	152	vz	-	-
5	147	nic	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz	-	-

Tabulka 41 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 20%sulfolan / 80%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	148	nic	149	vz	150	vz	151	vz	152	vz
2	147	nic	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz

Tabulka 42 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 40%sulfolan / 60%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	145	nic	151	nic	154	nic	155	vz	156	vz	157	vz
2	153	nic	154	vz	155	vz	156	vz	157	vz	-	-
3	152	nic	153	vz	154	vz	155	vz	156	vz	-	-
4	151	nic	152	nic	153	vz	154	vz	155	vz	-	-
5	151	nic	152	nic	153	vz	154	vz	155	vz	-	-

Tabulka 43 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 50%sulfolan / 50%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	154	nic	155	vz	156	vz	157	vz	158	vz
2	152	nic	153	vz	154	vz	155	vz	-	-

Tabulka 44 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 60%sulfolan / 40%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	150	nic	155	nic	156	nic	157	vz	158	vz	160	hoří
2	155	nic	156	vz	157	vz	158	vz	159	hoří	-	-
3	154	nic	155	nic	156	niv	157	vz	158	vz	-	-
4	155	nic	156	vz	157	vz	158	vz	159	hoří	-	-
5	155	nic	156	nic	157	vz	158	vz	159	vz	-	-

Tabulka 45 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 80%sulfolan / 20%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	147	nic	150	nic	153	nic	156	nic	159	vz	161	vz
2	155	nic	156	nic	157	vz	158	vz	-	-	-	-

Tabulka 46 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 90%sulfolan / 10%ethylenkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	130	nic	155	nic	160	nic	163	vz	164	vz	165	vz
2	158	nic	159	nic	160	vz	161	vz	162	vz	-	-
3	158	nic	159	nic	160	nic	161	vz	162	vz	-	-
4	159	nic	160	nic	161	vz	162	vz	163	vz	-	-
5	158	nic	159	nic	160	nic	161	vz	162	hoří	-	-

Tabulka 47 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 10%sulfolan / 90%dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	21	hoří	22	hoří	23	hoří	23	hoří	50	hoří

Tabulka 48 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 20%sulfolan / 80%dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	21	vz	22	vz	23	vz	24	hoří	50	hoří

Tabulka 49 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 40% sulfolan / 60% dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	23	hoří	23	hoří	24	hoří	-	-	-	-

Tabulka 50 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 50% sulfolan / 50% dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	22	vz	23	vz	24	vz	-	-	-	-	-	-

Tabulka 51 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 60% sulfolan / 40% dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu									
	1		2		3		4		5	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	23	vz	24	vz	25	vz	26	vz	27	vz
2	27	hoří	-	-	-	-	-	-	-	-

Tabulka 52 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 80% sulfolan / 20% dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	22	nic	50	nic	100	nic	154	nic	156	vz	157	vz
2	152	nic	153	nic	154	vz	155	vz	-	-	-	-

Tabulka 53 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 90% sulfolan / 10% dimethylkarbonát

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	28	nic	78	nic	100	nic	158	nic	162	vz	164	hoří
2	159	nic	160	nic	161	vz	162	vz	163	vz	-	-
3	158	nic	159	vz	160	vz	161	nic	162	vz	-	-
4	157	nic	158	vz	159	vz	160	vz	161	vz	-	-
5	157	vz	158	vz	159	vz	160	hoří	161	hoří	-	-

Tabulka 54 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 10% sulfolan / 90% dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	75	nic	80	nic	85	nic	90	nic	92	nic	93	hoří
2	88	nic	89	nic	90	hoří	91	hoří	90	hoří	-	-
3	88	nic	89	vz	90	hoří	91	hoří	92	hoří	-	-
4	87	nic	88	nic	89	vz	90	vz	91	hoří	-	-
5	87	nic	88	nic	89	vz	90	hoří	91	hoří	-	-



Tabulka 55 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 20%sulfolan / 80%dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	95	nic	96	hoří	97	hoří	98	hoří	100	hoří	125	hoří
2	90	nic	91	nic	92	nic	93	vz	94	vz	95	hoří
3	91	nic	92	nic	93	vz	94	vz	95	hoří	-	-

Tabulka 56 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 40%sulfolan / 60%dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	95	nic	100	nic	105	nic	106	vz	107	hoří	108	hoří
2	104	nic	105	vz	106	vz	107	hoří	108	hoří	-	-
3	103	nic	104	vz	105	vz	106	hoří	107	hoří	-	-
4	103	nic	104	vz	105	vz	106	hoří	107	hoří	-	-
5	102	nic	104	vz	105	vz	106	vz	108	hoří	-	-

Tabulka 57 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 50%sulfolan / 50%dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	93	nic	94	nic	95	nic	100	nic	110	nic	115	hoří
2	105	nic	106	nic	107	nic	108	nic	109	nic	110	vz
3	109	nic	110	vz	111	vz	112	vz	113	vz	114	vz

Tabulka 58 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 60%sulfolan / 40%dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	110	nic	115	nic	117	vz	119	vz	121	hoří	122	hoří
2	115	nic	116	nic	117	hoří	118	vz	119	vz	-	-
3	116	nic	117	vz	118	vz	119	vz	120	hoří	-	-
4	115	nic	116	nic	117	vz	118	nic	119	vz	-	-
5	116	nic	117	vz	118	vz	119	vz	120	hoří	-	-

Tabulka 59 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 80%sulfolan / 20%dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav	υ [°C]	stav
1	110	nic	120	nic	130	nic	140	nic	142	vz	143	vz
2	140	nic	141	nic	142	nic	143	vz	144	vz	145	vz
3	143	vz	144	vz	145	vz	146	vz	147	vz	148	vz

Tabulka 60 Měření bodu vzplanutí pro elektrolyt 90% sulfolan / 10% dimethylsulfoxid

Výměna vzorku	Pořadí pokusu											
	1		2		3		4		5		6	
	$\nu$ [°C]	stav	$\nu$ [°C]	stav	$\nu$ [°C]	stav	$\nu$ [°C]	stav	$\nu$ [°C]	stav	$\nu$ [°C]	stav
1	140	nic	145	nic	150	vz	152	hoří	153	vz	155	vz
2	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz	152	vz	-	-
3	149	nic	150	vz	151	vz	152	vz	153	hoří	-	-
4	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz	152	vz	-	-
5	148	nic	149	nic	150	vz	151	vz	152	hoří	-	-

## Příloha 12.2 Tabulky výsledků při měření měrné vodivosti

Tabulka 61 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a propylenkarbonátu 1

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ propylenkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
20	188,00	5,32	5,69
50	253,70	3,94	4,22
kalibrace 0,5M KCl	18,23		

Tabulka 62 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a propylenkarbonátu 2

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ propylenkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
10	192,00	5,21	6,77
40	238,70	4,19	5,45
60	284,00	3,52	4,58
80	340,50	2,94	3,82
90	373,20	2,68	3,49
kalibrace 0,5M KCl	22,17		

Tabulka 63 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a ethylenkarbonátu 1

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ ethylenkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ $\Omega$ ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
20	142,50	7,02	7,10
50	199,40	5,02	5,07
80	293,80	3,40	3,44
kalibrace 0,5M KCl	17,14		

Tabulka 64 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a ethylenkarbonátu 2

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ ethylenkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
10	130,60	7,66	8,19
40	181,60	5,51	5,89
60	235,50	4,25	4,54
90	355,30	2,81	3,01
kalibrace 0,5M KCl	18,23		

Tabulka 65 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylkarbonátu 1

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
50	210,10	4,76	4,74
80	279,60	3,58	3,56
kalibrace 0,5M KCl	16,98		

Tabulka 66 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylkarbonátu 2

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
40	249,30	4,01	4,91
60	255,20	3,92	4,80
90	388,40	2,57	3,15
kalibrace 0,5M KCl	20,87		

Tabulka 67 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylkarbonátu 3

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylkarbonát + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
10	402,00	2,49	3,54
20	338,40	2,96	4,20
kalibrace 0,5M KCl	24,24		

Tabulka 68 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylsulfoxidu 1

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylsulfoxid + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	γ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
50	112,50	8,89	8,55
80	174,10	5,74	5,72
kalibrace 0,5M KCl	17,14		

Tabulka 69 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylsulfoxidu 2

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylsulfoxid + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
10	98,89	10,11	14,38
40	148,40	6,74	9,58
60	208,40	4,80	6,82
90	388,20	2,58	3,66
kalibrace 0,5M KCl	24,24		

Tabulka 70 Měření měrné vodivosti pro směs sulfolanu a dimethylsulfoxidu 3

Koncentrace sulfolanu [ % ]	+ dimethylsulfoxid + 1mol LiClO <sub>4</sub>		
	R [ Ω ]	G [ mS ]	$\gamma$ [ mS·cm <sup>-1</sup> ]
20	116,50	8,58	9,18
kalibrace 0,5M KCl	18,23		

### ***Příloha 12.3 Tabulky výsledků pro měření bodu tuhnutí směsí rozpouštědel***

Tabulka 71 Měření bodu tuhnutí pro směs sulfolan/propylenkarbonát

Koncentrace sulfolanu [ % ]	T <sub>t</sub> [ °C ]
	měření 1
0	-
20	-57,78
40	1,28
60	-14,79
80	4,19

Tabulka 72 Měření bodu tuhnutí pro směs sulfolan/ethylenkarbonát

Koncentrace sulfolanu [ % ]	T <sub>t</sub> [ °C ]			
	měření 1	měření 2	měření 3	měření 4
0	31,17	33,26	-	35,96
20	15,30	19,88	21,28	20,63
40	-	-3,17	-4,83	1,11
60	-	-25,36	-18,45	-17,28
80	-	-19,75	-25,21	-26,99

Tabulka 73 Měření bodu tuhnutí pro směs sulfolan/dimethylkarbonát

Koncentrace sulfolanu [ % ]	T <sub>t</sub> [ °C ]			
	měření 1	měření 2	měření 3	měření 4
0	7,73	9,15	11,32	11,77
20	17,04	11,50	2,16	-0,50
40	2,87	2,80	6,00	-5,74
60	16,43	12,95	0,45	-1,49
80	3,02	6,02	8,77	2,55

Tabulka 74 Měření bodu tuhnutí pro směs sulfolan/dimethylsulfoxid

Koncentrace sulfolanu [ % ]	T <sub>t</sub> [ °C ]	
	měření 1	měření 2
0	16,14	17,85
20	7,06	8,54
40	-7,19	-3,36
60	-21,69	-19,93
80	-12,83	-12,65